

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001027795

PUBLICATION DATE : 30-01-01

APPLICATION DATE : 02-11-99

APPLICATION NUMBER : 11312944

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : SAITO KOICHI;

INT.CL. : G03C 7/388 B01F 3/12 B01F 5/02 B01J 13/00 B02C 19/06 G03C 1/06

TITLE : AQUEOUS DISPERSED SUBSTANCE OR FUSED SUBSTANCE OF WATER-INSOLUBLE COMPOUND SERVICEABLE TO PHOTOGRAPHING, PRODUCTION THEREOF, COMPOSITION FOR COATING AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce aqueous dispersed substances of a water-insoluble compound serviceable to photographing with good energy efficiency and without using a low boiling point solvent by mixing a composition incorporating at least one kind of the water-insoluble organic compound serviceable to photographing with an aqueous medium and then making the mixture corpuscular with a superhigh pressure homogenizer operating at a specific pressure level or above.

SOLUTION: This production method for the aqueous dispersed substances of the water-insoluble compound serviceable to photographing is executed by mixing the composition incorporating at least one kind of the water-insoluble organic compound serviceable to photographing with the aqueous medium and then making the mixture corpuscular with the superhigh pressure homogenizer operating at 180 MPa (1800 bar) or above.

Example for water-insoluble compounds serviceable to photographing, which are usable, are a pigment image formation coupler, pigment image-donating redox compound, stain preventive agent, fogging preventive agent, ultraviolet ray absorbent, discoloration preventive agent, core-forming agent, silver halide solvent, bleaching promoter, developing agent, thermal solvent, color conditioner, slip agent, etc., and polymer latex to be used for dispersion thereof, water-soluble inorganic salt, film strength improving agent, etc.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-27795

(P2001-27795A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 7/388		C 0 3 C 7/388	2 H 0 1 6
B 0 1 F 3/12		B 0 1 F 3/12	2 H 0 2 3
	5/02		Z 4 D 0 6 7
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	B 4 G 0 3 5
B 0 2 C 19/06		B 0 2 C 19/06	A 4 G 0 6 5
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 56 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-312944
(22) 出願日 平成11年11月2日 (1999.11.2)
(31) 優先権主張番号 特願平11-130606
(32) 優先日 平成11年5月11日 (1999.5.11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 仲西 正壽
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(72) 発明者 齋藤 浩一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74) 代理人 100076439
弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水不溶性写真有用化合物の水性分散物または溶融物、それらの製造方法、塗布用組成物およびハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 水不溶性写真有用化合物の水性分散物をエネルギー効率よく、単純な工程で、低沸点溶媒なく製造する方法と、その分散物を提供することである。

【解決手段】 少なくとも1種の水不溶性写真有用有機化合物を含む組成物を水性媒体と混合し、180MPa (1800bar) 以上の超高压ホモジナイザーで微粒子化する水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の水不溶性写真有用有機化合物を含む組成物を水性媒体と混合し、180MPa（1800bar）以上の超高压ホモジナイザーで微粒子化することを特徴とする水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項2】 超高压ジェット流内で微粒子化することを特徴とする請求項1に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項3】 前記の超高压ジェット流の初流速が400m/sec以上であることを特徴とする請求項2に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項4】 前記の超高压ジェット流の初流速が600m/sec以上であることを特徴とする請求項2に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項5】 水不溶性写真有用化合物の水性分散物が、微粒子化工程以外の工程を経ない段階で、実質的に水混和性または低沸点有機溶媒を含まないことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項6】 前記の組成物と水性媒体が前記のジェット流内で混合、分散されることを特徴とする請求項2ないし5のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項7】 前記の水不溶性写真有用化合物の組成物が、水不溶性写真有用化合物と高沸点有機溶媒とを前記と同様の超高压ジェット流内で混合し、水不溶性写真有用化合物を高沸点有機溶媒に溶解させてなる溶融物であることを特徴とする請求項2ないし6のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項8】 前記のジェット流を生じる圧力が210MPa（2100bar）以上であることを特徴とする請求項2ないし7のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項9】 前記のジェット流を生じる圧力が300MPa（3000bar）以上であることを特徴とする請求項2ないし7のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項10】 前記の高沸点有機溶媒および分散助剤を除く複数の水不溶性写真有用化合物の混合物の融点、各化合物の融点の容積加重平均よりも2℃以上低いことを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項11】 前記の水性媒体が水溶性保護コロイドを含むことを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項12】 前記の分散物が界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載

の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項13】 前記界面活性剤が、水不溶性写真有用化合物またはこれと高沸点有機溶媒の混合物に対し、3重量%以下であることを特徴とする請求項12に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項14】 前記界面活性剤が、水不溶性写真有用化合物またはこれと高沸点有機溶媒の混合物に対し、1重量%以下であることを特徴とする請求項12に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法。

【請求項15】 請求項1ないし14のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法により得られた水不溶性写真有用化合物の水性分散物。

【請求項16】 前記の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の平均粒子サイズが0.1μm以下であることを特徴とする請求項15に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物。

【請求項17】 水不溶性写真有用化合物と高沸点有機溶媒とを超高压ジェット流内で混合、溶解することを特徴とする水不溶性写真有用化合物の溶融物の製造方法。

【請求項18】 請求項15または16に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物を用いたハロゲン化銀写真感光材料用の塗布用組成物。

【請求項19】 請求項15または16に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物を用いたハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項20】 請求項15または16に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物を調製後速やかに残りの塗布成分と混合し、塗布用組成物を作成し、これを塗布して得られる層を少なくとも1層支持体上に有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項21】 請求項20に記載の塗布用組成物を、20分を超えて滞留させることなく塗布してえられる層を少なくとも1層支持体上に有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水不溶性写真有用化合物の微粒子分散物とその製造方法とそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本発明で用いられる水不溶性写真有用化合物は、色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、現像剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像主薬酸化物スカベンジャー、媒染剤、マット剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、滑り剤及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用ポリマーラテックス、水不溶

性の無機塩（水酸化亜鉛など）、膜強度改良剤などが挙げられる。これらの水不溶性写真有用化合物は、一般に、水中油滴分散物（乳化物）や固体微粒子分散物の水または親水性コロイド分散物として、機械力により乳化または固体微粒子状に分散され、写真乳剤層又はその他の層に用いられる。上記水不溶性写真有用化合物の記載例としては、リサーチ・ディスクロージャー（R. D.）No. 17643号、同No. 18716号、同No. 307105号、同40145号などの記載が挙げられる。

【0003】乳化方法としては、インペラーでの攪拌、コロイドミルなどを用いたミリングが一般的である。また超音波を用いた方法もある。これらの方法は、与えたエネルギーのごく一部しか分散に使用されないことや、十分微細化できないといった問題があった。またマントンゴーリンホモジナイザのごとく、圧力を付加した液流を壁に衝突させたり、液流同士を衝突させて、衝撃やシェアで微細化する方法がある。これらの方法は、一般的に衝突時のみ分散されるので、与えたエネルギーの一部しか分散に使用されないことや、機材の摩耗が生じ易いこと、よりいっそうの微細化は達成できないといった問題があった。また特開平6-308691号に記載のごとく高圧ホモジナイザの使用が開示されているが、十分な微細化が達成されていない。

【0004】固体微粒子状に分散する方法としてメディア分散が一般的である。この方法は、与えたエネルギーの一部しか分散に使用されないことや、微細化するのに時間がかかるといった問題があった。

【0005】また米国特許第4933270号、同4957857号などに記載のように、均一系から分散物を析出させる方法が提案されているが、塩や水混和性有機溶媒を除去する必要があり、工程が複雑であり生産性に劣ること、素材の適用範囲が限られることなどの問題があり、一般化していない。また多孔膜により油滴を分割する方法が提案されているが、長期に使用にすると目詰まりや合一といった問題が生じる。エネルギーを有効に分散に用いることができれば、石油燃料の使用量減、ひいては地球環境の保全につながる。

【0006】水不溶性写真有用化合物の1例として、色素像形成カプラーをあげることができる。通常写真用に用いるときは、色素像形成カプラー、高沸点有機溶媒（沸点160℃を越え、好ましくは175℃以上）および、溶解性を付与するため、低沸点有機溶媒（沸点30ないし160℃）を混合し溶液とし、この組成物と親水性コロイド溶液を、界面活性剤の共存下で乳化する。しかし低沸点有機溶媒を用いるので、環境中に放出されたり、回収するための設備やエネルギーを必要とする。環境への負荷低減や、生産性の向上を考慮すると、低沸点有機溶媒を減らすことが望まれる。また分散助剤として界面活性剤を併用することはよく行われる。しかし従来

の方法では分散される素材に対し、比較的多くの界面活性剤を用いており、分散物の経時安定性を損なう、製造工程や現像液や廃液中で泡立つ、親水性コロイドと混合したとき増粘する、これを用いた感光材料の写真性能が、保存時に変化する等の問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水不溶性写真有用化合物の水性分散物を、エネルギー効率よく、比較的単純な工程で、低沸点溶媒を使用しないで製造しうる方法と、それを界面活性剤を減らして製造しうる方法、さらにはこのような条件下で水不溶性写真有用化合物のより微細な分散物を製造する方法、その分散物、これを含む塗布用組成物およびこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、上記課題は下記的手段で達成できることを見いだした。すなわち本発明は、（1）少なくとも1種の水不溶性写真有用有機化合物を含む組成物を水性媒体と混合し、180MPa（1800bar）以上の超高压ホモジナイザーで微粒子化することを特徴とする水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、（2）超高压ジェット流内で微粒子化することを特徴とする（1）項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、（3）前記の超高压ジェット流の初流速が400m/sec以上であることを特徴とする（2）項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、

（4）前記の超高压ジェット流の初流速が600m/sec以上であることを特徴とする（2）項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、（5）水不溶性写真有用化合物の水性分散物が、微粒子化工程以外の工程を経ない段階で、実質的に水混和性または低沸点有機溶媒を含まないことを特徴とする（1）ないし（4）項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、（6）前記の組成物と水性媒体が前記のジェット流内で混合、分散されることを特徴とする（2）ないし（5）項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、

（7）前記の水不溶性写真有用化合物の組成物が、水不溶性写真有用化合物と高沸点有機溶媒とを前記と同様の超高压ジェット流内で混合し、水不溶性写真有用化合物を高沸点有機溶媒に溶解させてなる溶融物であることを特徴とする（2）ないし（6）のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、

（8）前記のジェット流を生じる圧力が210MPa（2100bar）以上であることを特徴とする（2）ないし（7）項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、（9）前記のジェット流を生じる圧力が300MPa（3000bar）以上であることを特徴とする（2）ないし（7）項のい

れか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、(10)前記の高沸点有機溶媒および分散助剤を除く複数の水不溶性写真有用化合物の混合物の融点が、各化合物の融点の容積加重平均よりも2℃以上低いことを特徴とする(1)ないし(9)項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、(11)前記の水性媒体が水溶性保護コロイドを含むことを特徴とする(1)ないし(10)項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、(12)前記の分散物が界面活性剤を含むことを特徴とする(1)ないし(11)項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、(13)前記界面活性剤が、水不溶性写真有用化合物またはこれと高沸点有機溶媒の混合物に対し、3重量%以下であることを特徴とする(12)項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、(14)前記界面活性剤が、水不溶性写真有用化合物またはこれと高沸点有機溶媒の混合物に対し、1重量%以下であることを特徴とする(12)項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法、(15)(1)ないし(14)項のいずれか1項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の製造方法により得られた水不溶性写真有用化合物の水性分散物、(16)前記の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の平均粒子サイズが0.1μm以下であることを特徴とする(15)項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物、(17)水不溶性写真有用化合物と高沸点有機溶媒とを超高圧ジェット流内で混合、溶解することを特徴とする水不溶性写真有用化合物の溶融物の製造方法、(18)(15)または(16)項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物を用いたハロゲン化銀写真感光材料用の塗布用組成物、(19)(15)または(16)項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物を用いたハロゲン化銀写真感光材料、(20)(15)または(16)項に記載の水不溶性写真有用化合物の水性分散物を調製後速やかに残りの塗布成分と混合し、塗布用組成物を作成し、これを塗布して得られる層を少なくとも1層支持体上に有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、及び(21)(20)項に記載の塗布用組成物を、20分を超えて滞留させることなく塗布してえられる層を少なくとも1層支持体上に有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本明細書における水不溶性とは、写真有用化合物の必要量を写真要素中に添加する際、塗布用組成物を塗布可能な範囲の限界濃度まで希釈しても水に対する溶解性の不足のため、水溶液としてその塗布用組成物中に全量添加できないことをいう。通常20℃の水100gに対する溶解度が10以下、好ましくは5以下のものに対して言う。

【0010】本発明に使用し得る水不溶性写真有用化合物としては色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、現像剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像主薬酸化物スカベンジャー、媒染剤、マット剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、滑り剤及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用ポリマーラテックス、水不溶性の無機塩(水酸化亜鉛など)、膜強度改良剤などが挙げられ、これらの化合物の記載例としては、リサーチ・ディスクロージャー(R. D.) No. 17643号、同No. 18716号、同No. 307105号、同No. 40145号などの記載が挙げられる。本発明で処理される組成物において、水不溶性写真有用有機化合物の割合は特に制限はないが、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2～50重量%、特に好ましくは5～20重量%濃度である。本発明において、まず、前段の分散セルで水不溶性写真有用化合物を高沸点有機溶媒に溶解させてなる溶融物を調製し、これを後段の分散セルで水性媒体中に分散させる場合、前段の工程で溶融物を調製するための高沸点有機溶媒の量は、特に制限するものではなく、少なくとも後段の処理ののち生成する水性分散物において、水不溶性写真有用化合物が分散安定化し、かつ写真有用化合物が発色、脱色、固定化等の性能を満たすのに必要な量であればよい。

【0011】本発明の方法は、図1の分散機を用いて好適に実施することができる。図1は分散機の分散セル部の断面図であり、図中、1は先端にオリフィスを有するノズルである。オリフィス3の径は0.1mmから0.2mmで任意に選べる。材料として好ましくはジルコニア製である。2はアブゾーションセルと呼ばれる内径0.5～1mm(任意に選べる)長さ1cmの同様に例えばジルコニア製のセルを、複数個つなげて構成するのが好ましく、各セルの間には内径の大きなPEEK製シール8があり、凹になっている。4は液反転用プラグ、5は液を層流または乱流にするカップリング、6は分散前の液の入り口、7は分散後の液の出口である。分散前の液は、高圧ポンプで増圧され、入り口6から入り、ノズルから矢印に示すようにジェット流となってアブゾーションセル部2に突入する。一般にジェット流とは小径の穴から流体を高速で狭い幅で流出させる状態をいう。ジェット流は液反転用プラグ4で反転してその流体の外側にそって戻ってくる。往復の液流の間でせん断力が生じ、分散または乳化が起こる。またセルのシール8の凹部(後記図3の説明参照)でミキシングが起こる。出口に背圧をかけることもできる。図1の装置は分散したい処理液を、ディゾルバーやコロイドミルなどで粗分散して用いることが好ましい。

【0012】本発明の方法は、図2の分散機を用いても好適に実施することができる。図2は分散機の分散セル部の断面図であり、図中、11は先端にオリフィスを有するノズルである。オリフィス13の径は0.1mmから0.2mmで任意に選べる。材料は、例えばジルコニア製である。12はアブゾープションセルと呼ばれる内径0.5～1mm（任意に選べる）長さ1cmの同様に例えばジルコニア製のセルで、複数個つなげて使用する。セルの間には内径の大きなシール18があり、凹になっている。14はプラグであり、液は反転せず右方向に流れる。15は液を層流または乱流にするカップリング、16は分散前の液の入り口、17は分散後の液の出口である。19は液入り口16から導入される液と混合する組成物または粉体の入り口である。ここにポンプやホッパーのごとき粉体導入装置を取り付けて、液や粉体を導入する。図3に図1及び図2で示した凹部8又は18を拡大図で示す。図中20がアブゾープションセル、21がPEEK製シール、22が凹部である。分散液は、高压ポンプで増圧され、入り口から入り、ノズルからジェット流となってアブゾープションセルに突入する。ジェット流はセルの内壁やシール部の凹部でせん断を生じ、分散、混合、乳化が起こる。出口に背圧をかけることも好ましい。図2の分散セルを用いると、水性コロイド液と、カプラーを含む水不溶性組成物を、あらかじめ粗分散することなく、セルの異なる入り口から導入、分散できる。

【0013】図1および図2では、分散液および組成物を分解や蒸発などのない範囲であれば、任意の温度に規定してから導入することが可能である。また分散液は、分散中に、セルの周りにジャケットを設置し、冷媒を流すことや、分散後熱交換器などで、凍結などのない範囲であれば、任意の温度に冷却することができる。図2の出口にさらに図1の分散セルまたは図2の分散セルを接続することもできる。図2の分散セルを2個連結する場合、先頭の分散セルの入り口16から高沸点有機溶媒、入り口19よりカプラー粉体を導入し、第1のセルで高压下で混合、溶解して溶融物とし、第2の分散セルの19から水性コロイド溶液を導入し、第2の分散セルまたはその先の分散セルで乳化することができる。これにより、あらかじめ低沸点有機溶媒を使用してカプラーと高沸点有機溶媒の組成物を作る溶解工程や粗分散工程を行うことなく、低沸点有機溶媒を減らして乳化ができる。また先頭の分散セルの出口から出た溶融物をタンクなどを經由して再び入り口16に戻すことで、溶融を完全にすることも可能である。配管の途中にメッシュやフィルターを設けても良い。また、化合物が空気酸化されやすい場合は配管を溶解液で充填したり、雰囲気窒素置換しても良い。高沸点有機溶媒や、溶融物は加熱することもできる。またマイクロ波を用いた加熱溶融も併用できる。分散セルの途中に複数の入り口を設けることも可能

であり、複数の水不溶性化合物や高沸点有機溶媒を混合、溶解することも可能である。このような分散装置としてたとえばBEE INTERNATIONAL社製DeBEE 2000があげられる。本発明においてホモジナイザーの液の入り口（6又は16）を超高压にする。

【0014】分散液には180MPa（1800bar）以上の増圧を定圧で行うことが好ましい。より好ましくは210MPa（2100bar）以上、さらに好ましくは300MPa（3000bar）以上の増圧を定圧で行うことが好ましい。またジェット流の初速は300m/sec以上の流速が好ましい。より好ましくは400m/sec、さらに好ましくは600m/sec以上が好ましい。なお、本発明のジェット流とは、液流をいう。

【0015】本発明において実質的に水混和性または低沸点有機溶媒を含まないとは、分散物中の濃度が3%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.1%以下（いずれも組成を示す%は重量%をいう。以下同様）であることをいう。

【0016】本発明に用いるカプラーと高沸点有機溶媒は前者の後者への溶解度が高い方が好ましい。カプラーの融点は、1気圧下で155℃以下が好ましく、より好ましくは125℃以下、さらに好ましくは100℃以下が好ましい。カプラーを複数用いて、融点降下効果を用いて融点を下げ、溶解性を向上させる技術が好ましく用いられる。本発明においては高沸点有機溶媒および分散助剤を除く複数の水不溶性写真有用化合物の混合物の融点が、各化合物の融点の容積加重平均よりも2℃以上低いことが好ましく、より好ましくは4℃以上低いことが好ましい。

【0017】本発明の水性媒体は、水溶性保護コロイドを含むことが好ましい。保護コロイドとしては、公知のものを用いることができるが、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、多糖類、カゼイン、ゼラチンなどがあげられる。特にゼラチンが好ましい。

【0018】本発明の水不溶性写真有用化合物の水性分散物は、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活性剤としては、公知のものを用いることができる。従来より開示されてきた分散助剤としては、アルキルフェノキシエトキシエタンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナトリウムオレイルメチルタウラライド、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重合物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸アクリル酸共重合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロース等のアニオン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビ

タン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドのブロックポリマーなどのノニオン系分散剤、カチオン系分散剤やベタイン系分散剤があげられる。これらは従来の方法では分散される素材（高沸点有機溶媒を用いるときは、水不溶性写真有用化合物と高沸点有機溶媒の総和、またこれを用いないときは水不溶性写真有用化合物）に対し、重量比で5ないし30%、使用されることが多かった。しかし過剰に界面活性剤を用いると、分散物の経時安定性を損なう、製造工程や現像液や廃液中であわ立つ、親水性コロイドと混合したとき増粘する、これを用いた感光材料の写真性能が、保存時に変化する等の問題がある。本発明の分散方法を用いると界面活性剤の使用量を減量できる。その量は分散される素材（高沸点有機溶媒を用いるときは、水不溶性写真有用化合物と高沸点有機溶媒の総和、またこれを用いないときは水不溶性写真有用化合物）に対し好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下が用いられる。

【0019】本発明の水不溶性写真有用化合物の水性分散物の分散粒子の平均粒子サイズは0.002 μ m以上0.1 μ m以下が好ましい。粒子が小さいと、カプラーの活性向上や、分散染料のカバーリングパワーアップにより使用量の減少が図れる。

【0020】写真感光材料として水不溶性写真有用化合物の水性分散物を含有してなる層を設けるには、このようにして得た分散物を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な塗布用組成物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。上記バインダーは感光性乳剤層や、非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限はないが、通常ゼラチンまたはポリビニルアルコールやポリアクリルアミド等の合成ポリマーが用い

られる

【0021】このような塗布用組成物は、作成した分散物を他の塗布成分と速やかに混合し、混合後20分の滞留時間内に塗布することが好ましい。これにより、作成後、分散状態が不安定で、凝集や粒子サイズの変化を起こしやすい分散物でもほとんど劣化なく塗膜に取り込むことができる。他の塗布成分との混合を早くするために、分散機の液出口から出た液流を貯蔵することなく他の塗布成分の液流とスタチックミキサーなどを用いてインラインで直接混合することは好ましい。混合は作成後10分以内、好ましくは5分以内より好ましくは1分以内が良い。特開平3-223839号は塗布用組成物作成から塗布までの時間を規定している例として挙げられる。本発明方法により調製される水不溶性写真有用化合物の分散物や塗布用組成物は、ハロゲン化銀写真感光材料において、機能に応じて感光性コロイド層又は非感光性親水性コロイド層に含有されるが、これらの層が複数層設けられている態様の感光材料においては、これらの複数層に含有させることもできる。

【0022】このようなハロゲン化銀感光材料の例としては、X線感光フィルム、印刷用フィルム、黑白ネガフィルム、カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用フィルム、カラーペーパー等をあげることができる。本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機または有機の素材については一般にはリサーチディスクロージャーNo.308119(1989年)に記載されたものを用いることができる。これに加えて、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機または有機の素材については、欧州特許第436938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0023】

項 目	該 当 箇 所
1) 層構成	第146頁34行目～第147頁25行目
2) ハロゲン化銀乳剤	第147頁26行目～第148頁12行目
3) イエローカプラー	第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目
4) マゼンタカプラー	第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421,453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
5) シアンカプラー	第149頁29行目～33行目；欧州特許第432,804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
6) ポリマーカプラー	第149頁34行目～38行目；欧州特許第435,334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目
7) カラーードカプラー	第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目
8) その他の機能性カプラー	第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第10頁3行目；欧州特許第435,33

4A2号の第3頁1行目～第29頁50行目

【0024】

9) 防腐・防黴剤	第150頁25行目～28行目
10) ホルマリン スカベンジャー	第149頁15行目～17行目
11) その他の添加剤	第153頁38行目～47行目；欧州特許第421 、453A1号の第75頁21行目～第84頁56 行目、第27頁40行目～第37頁40行目
12) 分散方法	第150頁4行目～24行目
13) 支持体	第150頁32行目～34行目
14) 膜厚・膜物性	第150頁35行目～49行目
15) 発色現像・黒白 現像・かぶらせ工程	第150頁50行目～第151頁47行目；欧州特 許第442、323A2号の第34頁11行目～5 4行目、第35頁14行目～22行目
16) 脱銀工程	第151頁48行目～第152頁53行目
17) 自動現像機	第152頁54行目～第153頁2行目
18) 水洗・安定工程	第153頁3行目～37行目

【0025】

【実施例】以下本発明を実施例に従って説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】実施例1

(比較分散物1-1、1-2、本発明分散物1-1～1-5の作成)ゼラチン715g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5g、水855gを40℃で溶解し、水性媒体1-1を作成した。カプラー1 110g、トリクレジルフォスフェイト32mL、酢酸エチル115mLを混合し、60℃で溶解し、組成物1-1とした。水性媒体1-1と組成物1-1を混合し、ディゾルバーで攪拌し、粗分散液1-1を得た。粗分散液1-1においてカプラー1及び酢酸エチルを加えず粗分散液1-1と同様に処理し、粗分散液1-2を得た。なお、この実施例を含む以下の実施例において、分散前のカプラー又は染料は、フレークないしはウェットなケーキ状であり粒状ではない。また、本実施例及び以下の実施例において特に断らない限りは各成分の混合組成比は各実施例の冒頭に述べたものと同様であり、それについて異なった分散分法の試験結果を述べた。

【0027】比較分散物1-1

上記粗分散液1-1をディゾルバーで微粒子化し、減圧中で酢酸エチルを除去した。

本発明分散物1-1

図1に示す分散セルで、40℃に加温した粗分散液1-1を導入し、1回通し、冷却した。圧力は210MPa(2100bar)であった。

本発明分散物1-2

図2の分散セルの出口17に図1の分散セルの入り口6を接続した分散セルの構成で、入り口16より40℃に加温した水性媒体1-1を、入り口19より60℃に加温した組成物1-1をそれぞれ導入し、1回通し、冷却した。圧力は210MPa(2100bar)であっ

た。

本発明分散物1-3

図2の分散セルの出口17に図1の分散セルの入り口6を連続させた分散セルの構成で、入り口16より60℃に加温した粗分散液1-2を、入り口19よりホッパーを通してカプラー1の粉体をそれぞれ導入し、1回通し、冷却した。

本発明分散物1-4

図2の分散セルの出口17が別の図2の分散セルの入り口16につながるような接続をし、さらにその後2つめの図2の分散セルの出口17に図1のセルの入り口6を接続した分散セルの構成で、先頭の分散セルの入り口16より60℃のトリクレジルフォスフェイト、先頭の入り口19よりカプラー1の粉体を、2つめの分散セルの入り口19より60℃に加温した水性媒体1-1をそれぞれ導入し、1回通し、冷却した。

【0028】本発明分散物1-5

本発明分散物1-1において圧力を300MPa(3000bar)に代えたほかは同じである。

比較分散物1-2

本発明分散物1-1において圧力を170MPa(1700bar)に代えたほかは同じである。

比較分散物1-3

マイクロフルダイザーEH110(みずほ工業製)を用いて40℃に加温した粗分散液1-1を圧力170MPa(1700bar)で3回通し、冷却した。以上の分散物はすべて組成が同じになるようにそれぞれの導入量を調整した。

【0029】分散物の安定性の評価

分散物を40℃1日加温前後の平均粒子サイズを堀場製作所製LA920で測定した。結果を表1に示した。本発明の分散物は微細であり、低沸点有機溶媒がなく分散できるので、安定である。

【0030】

【表1】

表1

試料	圧力(bar) [MPa]	平均粒子サイズ(μm)	
		作成直後	40°C1日保存後
比較分散物1-1	—	0.22	0.30
本発明分散物1-1	2100 [210]	0.11	0.15
本発明分散物1-2	2100 [210]	0.09	0.13
本発明分散物1-3	2100 [210]	0.06	0.08
本発明分散物1-4	2100 [210]	0.07	0.07
本発明分散物1-5	3000 [300]	0.09	0.13
比較分散物1-2	1700 [170]	0.20	0.37
比較分散物1-3	1700 [170]	0.20	0.37
比較分散物2-1	—	0.21	0.26
本発明分散物2-1	2100 [210]	0.04	0.04
比較分散物2-2	—	0.22	0.28
本発明分散物2-2	2100 [210]	0.05	0.05

【0031】実施例2

(比較分散物2-1、2-2、本発明分散物2-1、2-2の作成)

比較分散物2-1

ゼラチン100g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.3g、水742gを40°Cで溶解し、水性媒体2-1を作成した。カプラー2 59g、トリクレジルフォスフェイト35mL、酢酸エチル115mLを混合し、60°Cで溶解し、組成物2-1とした。水性媒体2-1と組成物2-1を混合し、ディゾルバーで攪拌し、ディゾルバーで微粒子化し、減圧中で酢酸エチルを除去した。

【0032】本発明分散物2-1

図2の分散セルの出口17が別の図2の分散セルの入り口16につながるような接続をし、さらにその後、2つめの分散セルの出口17を図1の分散セルの入り口6に接続した分散セルの構成で、先頭の分散セルの入り口16より60°Cのトリクレジルフォスフェイト、先頭の入り口19よりカプラー2の粉体を、2つめの入り口19より60°Cに加温した水性媒体2-1を導入し、1回通し、冷却した。

比較分散物2-2

ゼラチン100g、分散剤アエロゾールOT (AEROSOL OT 商品名) 5g、水944gを40°Cで溶解し、水性媒体2-2を作成した。カプラー3 39g、カプラー4 26g、トリクレジルフォスフェイト30mL、酢酸エチル100mLを混合し、60°Cで溶解し、組成物2-2とした。水性媒体2-2と組成物2-2を混合し、ディゾルバーで攪拌し、ディゾルバーで微粒子化し、減圧中で酢酸エチルを除去した。

本発明分散物2-2

図2の分散セルの出口17が別の図2の分散セルの入り口16につながるような接続をし、さらにその後2つめの分散セルの出口17を図1の分散セルの入り口6に接続した分散室の構成で、先頭の分散セルの入り口16より60°Cのトリクレジルフォスフェイト、先頭の入り口19よりカプラー3とカプラー4の粉体の混合物を、2つめの入り口6より60°Cに加温した水性媒体2-2を

導入し、1回通し、冷却した。圧力は210MPa (2100bar)であった。カプラー3と4の混合物の融点は、本実施例の混合比ではこの融点の容積加重平均より3°C低い。以上の分散物はすべて組成が同じになるように各導入量を調整した。結果を表1に示した。

【0033】実施例3

(比較分散物3-1～3-3、本発明分散物3-1～3-3の作成)

比較分散物3-1

オクチルフェニルエトキシメタンスルホン酸ナトリウム4g、水916gを40°Cで溶解し、水性媒体3-1を作成した。染料1 80gを混合し、アイメックス製ウルトラビスコミルで3.5時間分散した。

【0034】比較分散物3-2

比較分散物3-1において染料1の代わりに染料2を使ったほかは同様である。

本発明分散物3-1

図2の分散セルの構成で、入り口16より水性媒体3-1を、入り口19より染料1の粉体を導入し、1回通し、冷却した。圧力は210MPa (2100bar)、背圧は10MPa (100bar)であった。

本発明分散物3-2

本発明分散物3-1において染料1の代わりに染料2を使ったほかは同様である。

本発明分散物3-3

本発明分散物3-1において染料1の代わりに染料3を使ったほかは同様である。結果を表2に示した。表に示すごとく微細な分散物が本発明によれば約3～10分の短時間でえられた。

【0035】

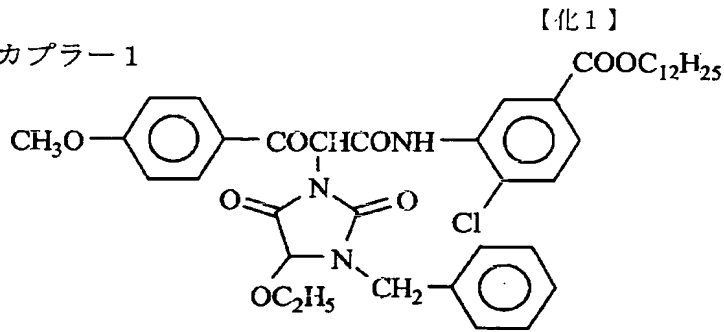
【表2】

表2

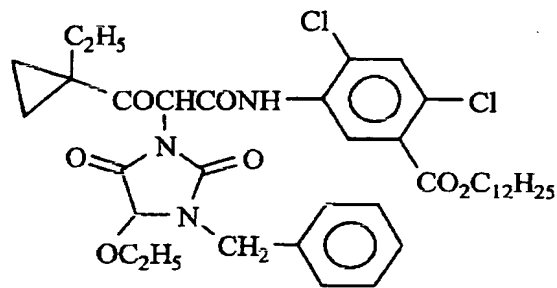
試料	平均粒子サイズ(μm)
比較分散物3-1	0.29
本発明分散物3-1	0.12
比較分散物3-2	0.21
本発明分散物3-2	0.09
本発明分散物3-3	0.11

【0036】

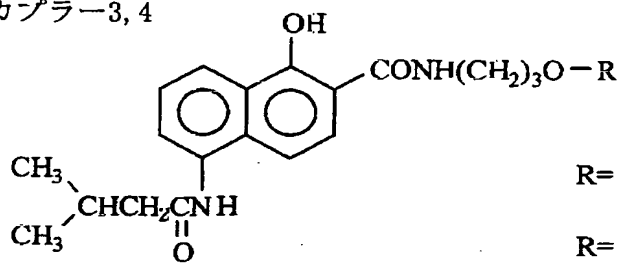
カプラー 1



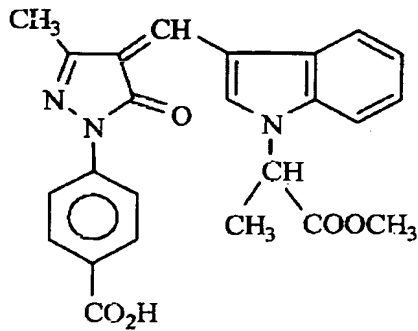
カプラー 2



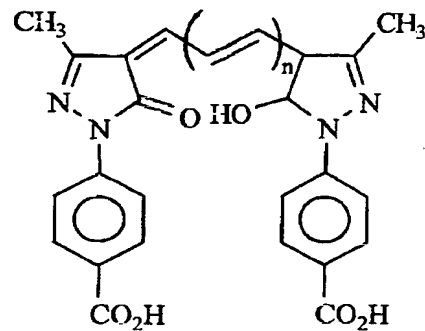
カプラー 3, 4

R = -C₁₂H₂₅: カプラー 3R = -C₆H₄-C₅H₁₁(t): カプラー 4

染料 1



染料 2, 3



n=1: 染料2 n=2: 染料3

【0037】実施例4

(試料401の作製) 下塗りを施した厚み127 μ mの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料401と

第1層: ハレーション防止層

D-7の固体分散物

ゼラチン

した。数字はm²当りの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0038】

D-7として0.28g

2.20g

紫外線吸収剤U-1	0.27 g
紫外線吸収剤U-3	0.08 g
紫外線吸収剤U-4	0.08 g
高沸点有機溶媒O i 1-1	0.29 g
カプラーC-9	0.12 mg

【0039】

第2層：中間層

ゼラチン	0.38 g
化合物C p d-K	5.0 mg
紫外線吸収剤U-2	3.0 mg
高沸点有機溶媒O i 1-3	0.06 g
染料D-4	10.0 mg

【0040】

第3層：中間層

黄色コロイド銀	銀量 0.007 g
ゼラチン	0.40 g

【0041】

第4層：第1赤感性乳剤層

乳剤A	銀量 0.55 g
乳剤B	銀量 0.23 g
表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.11 μ m）	0.07 g
ゼラチン	1.11 g
カプラーC-1	0.04 g
カプラーC-2	0.09 g
化合物C p d-A	1.0 mg
化合物C p d-E	0.14 g
化合物C p d-K	2.0 mg
化合物C p d-H	4.4 mg
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.09 g

【0042】

第5層：第2赤感性乳剤層

乳剤C	銀量 0.14 g
乳剤D	銀量 0.28 g
ゼラチン	0.65 g
カプラーC-1	0.05 g
カプラーC-2	0.11 g
化合物C p d-E	0.10 g
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.09 g

【0043】

第6層：第3赤感性乳剤層

乳剤E	銀量 0.50 g
ゼラチン	1.56 g
カプラーC-3	0.63 g
化合物C p d-E	0.11 g
添加物P-1	0.16 g
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.04 g

【0044】

第7層：中間層

ゼラチン	0.50 g
------	--------

化合物Cpd-D	0.04g
高沸点有機溶媒Oil-3	0.08g
本発明分散物3-2	染料2として0.07g

【0045】

第8層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	0.01g
ゼラチン		1.56g
化合物Cpd-A		0.12g
化合物Cpd-I		0.04mg
化合物Cpd-J		0.07g
高沸点有機溶媒Oil-3		0.15g

【0046】

第9層：第1緑感性乳剤層

乳剤F	銀量	0.42g
乳剤G	銀量	0.38g
乳剤H	銀量	0.32g
表面をかぶらせたコア/シェル型微粒子臭化銀乳剤		
(平均粒径0.11 μ m)	銀量	0.08g
ゼラチン		1.53g
カプラーC-7		0.07g
カプラーC-8		0.17g
化合物Cpd-B		0.30mg
化合物Cpd-C		2.00mg
化合物Cpd-K		3.0mg
ポリマーラテックスP-2		0.02g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.10g

【0047】

第10層：第2緑感性乳剤層

乳剤I	銀量	0.16g
乳剤J	銀量	0.34g
ゼラチン		0.75g
カプラーC-4		0.20g
化合物Cpd-B		0.03g
ポリマーラテックスP-2		0.01g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.01g

【0048】

第11層：第3緑感性乳剤層

乳剤K	銀量	0.44g
ゼラチン		0.91g
カプラーC-4		0.34g
化合物Cpd-B		0.06g
ポリマーラテックスP-2		0.01g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.02g

【0049】

第12層：イエローフィルター層

本発明分散物3-1	染料1として0.24g
黄色コロイド銀	0.02g
ゼラチン	0.73g
化合物Cpd-G	0.02g
化合物Cpd-J	0.04g

高沸点有機溶媒O i l - 3	0.08 g
ポリマーM-1	0.23 g

【0050】

第13層：第1青感性乳剤層

乳剤L	銀量	0.35 g
ゼラチン		0.55 g
カプラーC-5		0.20 g
カプラーC-6		4.00 g
カプラーC-10		0.02 g
化合物C p d - E		0.07 g
化合物C p d - K		0.03 mg

【0051】

第14層：第2青感性乳剤層

乳剤M	銀量	0.06 g
乳剤N	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.75 g
カプラーC-5		0.35 g
カプラーC-6		5.00 g
カプラーC-10		0.30 g
化合物C p d - E		0.04 g

【0052】

第15層：第3青感性乳剤層

乳剤O	銀量	0.20 g
乳剤P	銀量	0.02 g
ゼラチン		2.40 g
カプラーC-6		0.09 g
カプラーC-10		0.90 g
化合物C p d - E		0.09 g
化合物C p d - M		0.05 mg
高沸点有機溶媒O i l - 2		0.40 g
添加物P-2		0.10 g

【0053】

第16層：第1保護層

ゼラチン	1.30 g
紫外線吸収剤U-1	0.10 g
紫外線吸収剤U-2	0.03 g
紫外線吸収剤U-5	0.20 g
化合物C p d - F	0.40 g
化合物C p d - J	0.06 g
染料D-1	0.01 g
染料D-2	0.01 g
染料D-3	0.01 g
染料D-5	0.01 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0.37 g

第17層：第2保護層

微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、Ag I 含量1モル%）

	銀量	0.05 g
ゼラチン		1.80 g
化合物C p d - L		0.8 mg
ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）		

5.00g
メチルメタクリレートとメタクリル酸の6:4の共重合体
(平均粒径1.5 μ) 0.10g
シリコンオイルSO-1 0.030g
界面活性剤W-2 0.030g
P-3 0.14g

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1~F-11を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-1、W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-ヒドロキシ安息香酸ブチルエステルを添加した。試料401に用いた感光性乳剤は、表3に示した。

【0054】
【表3】

表 3

乳剤	球相当径 (μ)	変動係数 (%)	全粒子平均 アスペクト比	沃度含有率 (モル%)	増感色素		増感色素		増感色素	
					種類	添加量($\times 10^{-4}$ mol/molAg)	種類	添加量($\times 10^{-4}$ mol/molAg)	種類	添加量($\times 10^{-4}$ mol/molAg)
A	0.20	16	1.8	4.0	S-1	0.1			S-3	0.3
B	0.25	15	3.0	4.0	S-1	0.0			S-3	0.3
C	0.22	14	2.5	4.0	S-1	0.8	S-2	0.2	S-3	0.2
D	0.35	10	3.6	4.0	S-1	0.8	S-2	0.3	S-3	0.2
E	0.49	18	5.0	2.0	S-1	0.7	S-2	0.5	S-3	0.2
F	0.15	15	1.0	3.5	S-4	15.1	S-5	1.5		
G	0.23	14	1.9	3.5	S-4	10.4	S-5	2.0		
H	0.32	11	2.4	3.5	S-4	7.5	S-5	1.4		
I	0.28	11	4.5	3.3	S-4	7.7	S-5	1.4		
J	0.40	16	4.0	3.3	S-4	7.2	S-5	1.4		
K	0.59	20	5.9	2.8	S-4	6.4	S-5	1.2		
L	0.24	14	3.4	4.6	S-6	6.5	S-7	2.5		
M	0.30	10	3.0	4.6	S-6	6.2	S-7	2.0		
N	0.40	9	4.5	1.8	S-6	5.6	S-7	1.8		
O	0.60	16	5.5	1.0	S-6	4	S-7	1.5		
P	0.80	18	25	1.0	S-6	3.4	S-7	1.1		

注1) 上記乳剤は、いずれも金・硫黄・セレンを用いて化学増感されている。

注2) 上記乳剤は、化合物F-5、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14、F-15を適宜添加して

注3) 上記乳剤には、主平面が(100)、その他は主平面が(111)の3面構造平板粒子である。

注4) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。

注5) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。

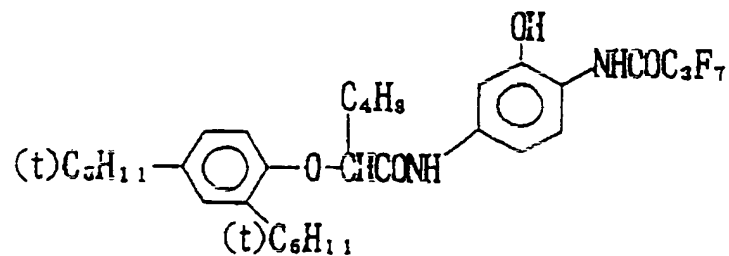
注6) 乳剤E、I、Pは化学増感後塩化銀をエレクトロニカル成長させた粒子である。

注7) 乳剤A、E、Fを除く粒子には1粒子あたり50本以上の方位が透過型電子顕微鏡にて観察される粒子である。

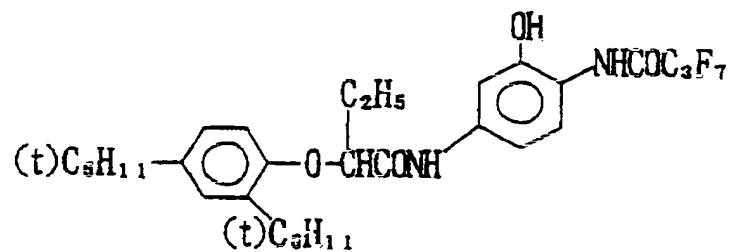
【0055】

【化2】

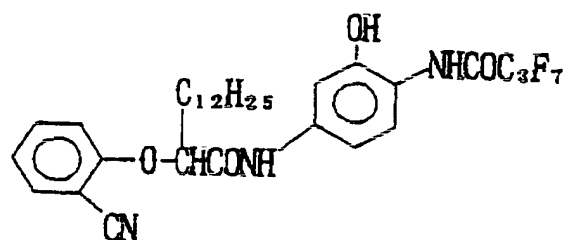
C-1



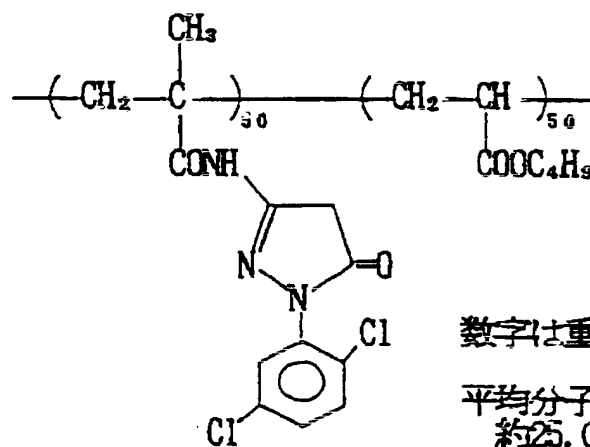
C-2



C-3



C-4



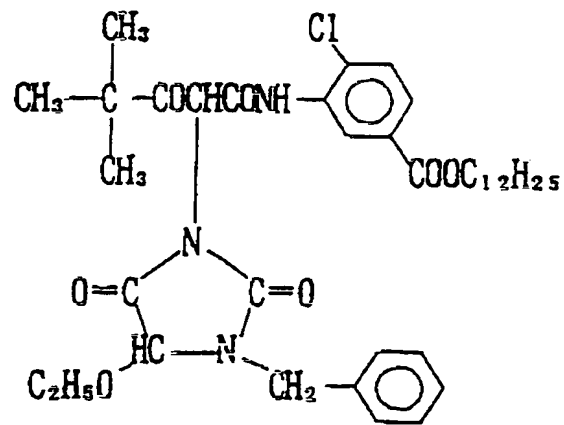
数字は重量%

平均分子量:
約25,000

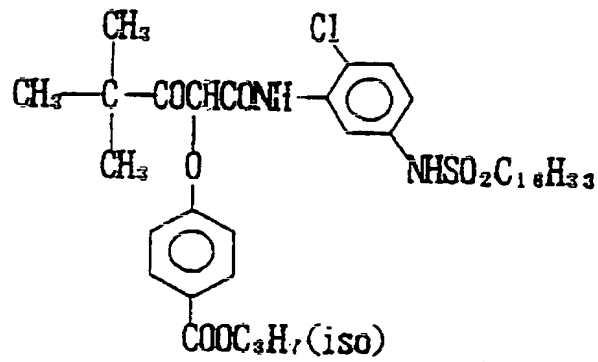
【0056】

【化3】

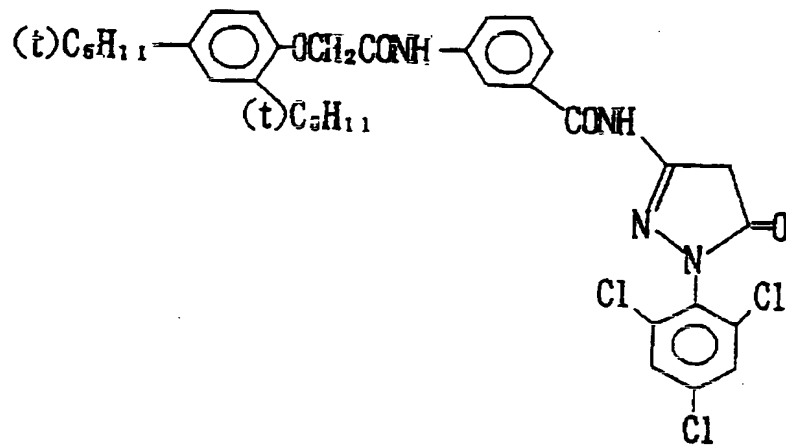
C-5



C-6



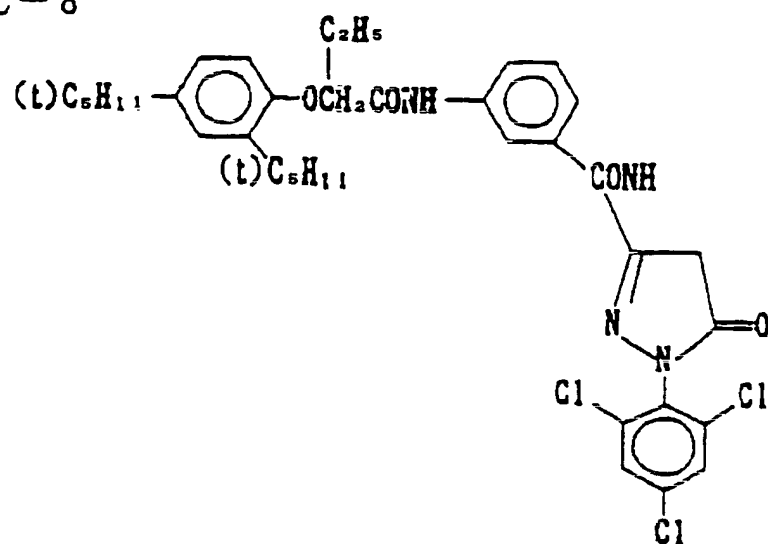
C-7



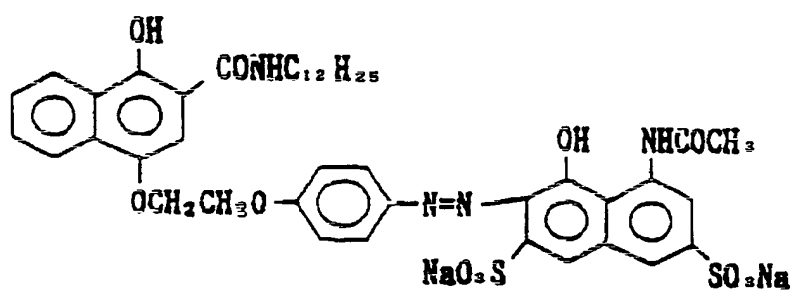
【0057】

【化4】

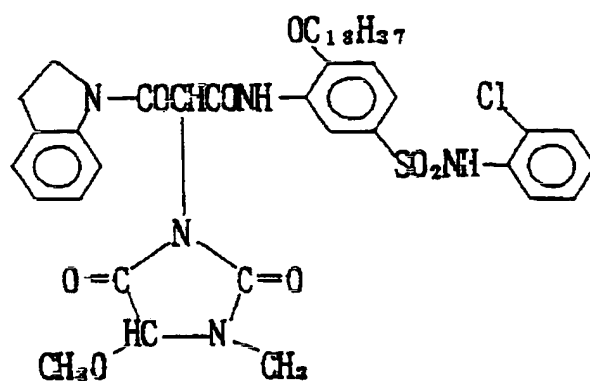
C-8



C-9



C-10

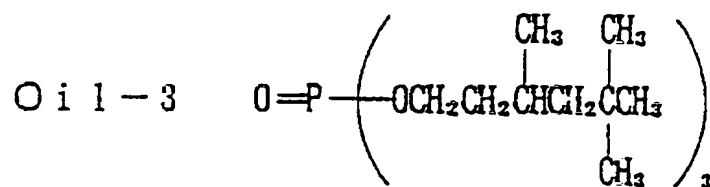


【0058】

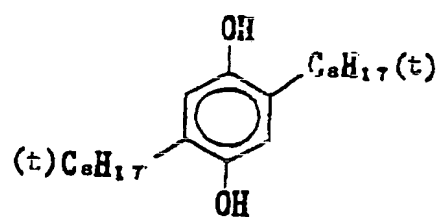
【化5】

Oil-1 フタル酸ジブチル

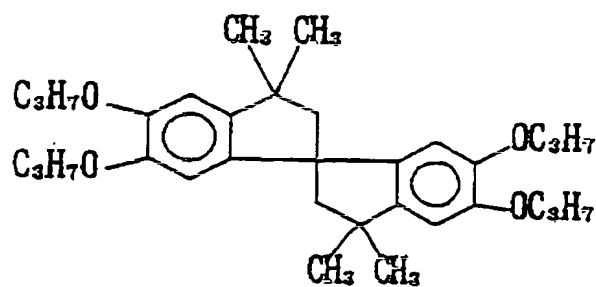
Oil-2 リン酸トリクレジル



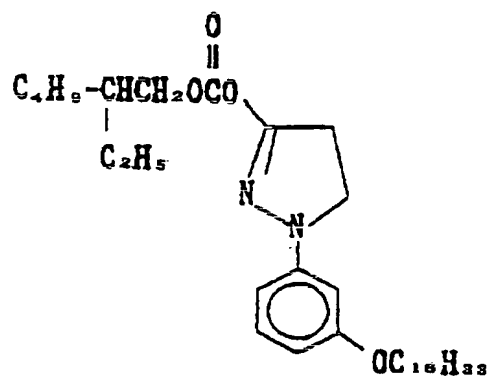
Cpd-A



Cpd-B



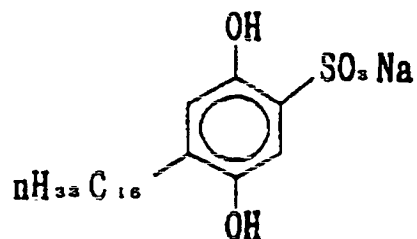
Cpd-C



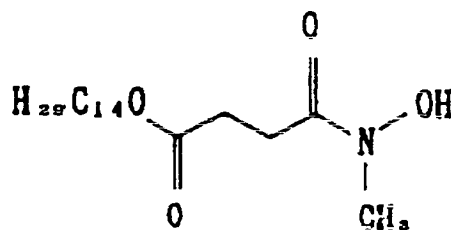
【0059】

【化6】

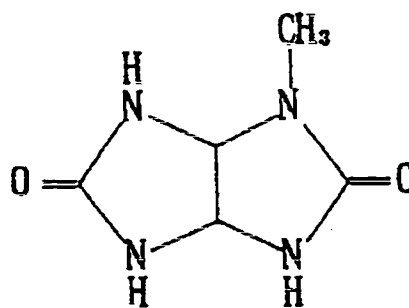
Cpd-D



Cpd-E



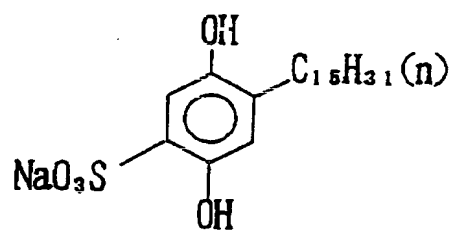
Cpd-F



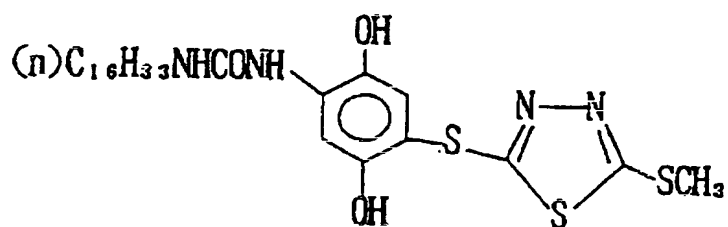
【0060】

【化7】

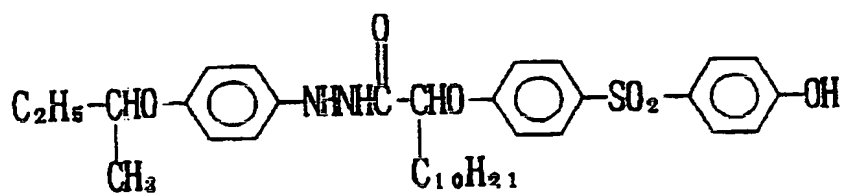
Cpd - G



Cpd - H



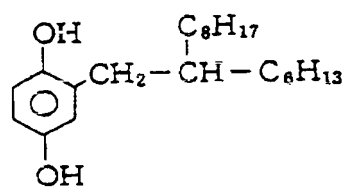
Cpd - I



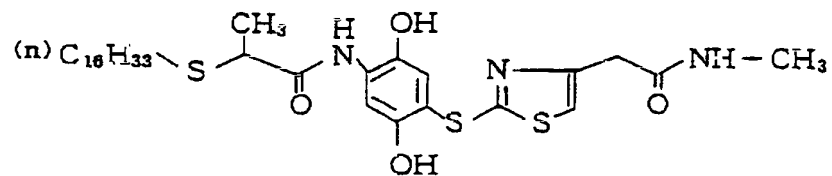
【0061】

【化8】

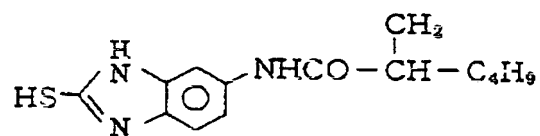
Cpd - J



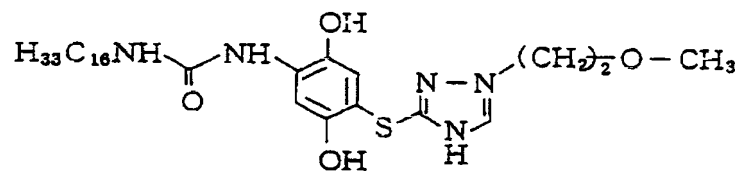
Cpd - K



Cpd - L



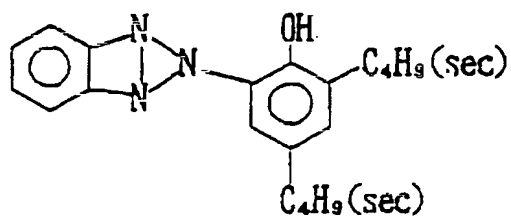
Cpd - M



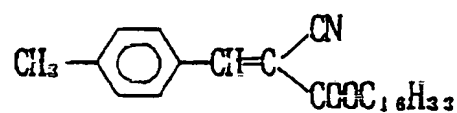
【0062】

【化9】

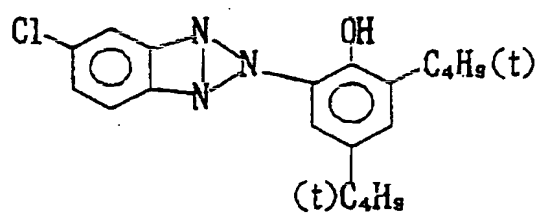
U-1



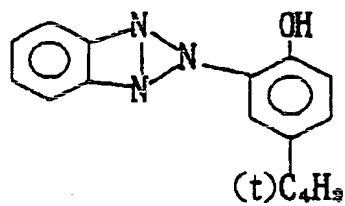
U-2



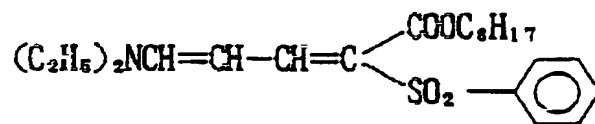
U-3



U-4



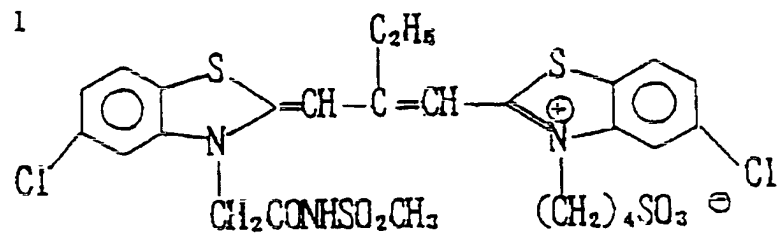
U-5



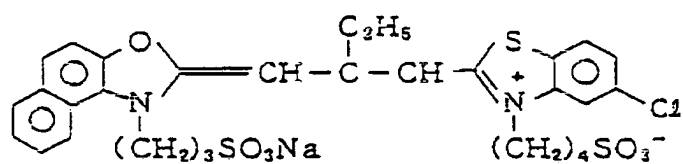
【0063】

【化10】

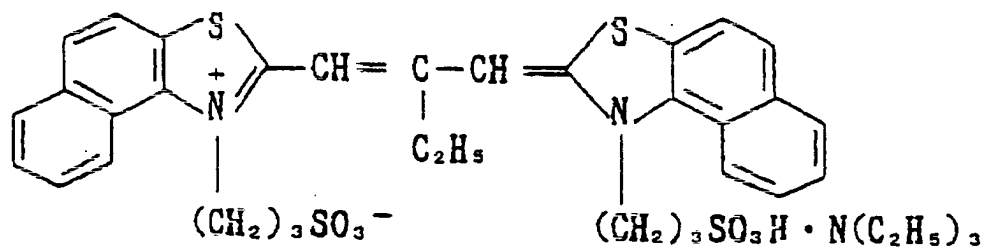
S-1



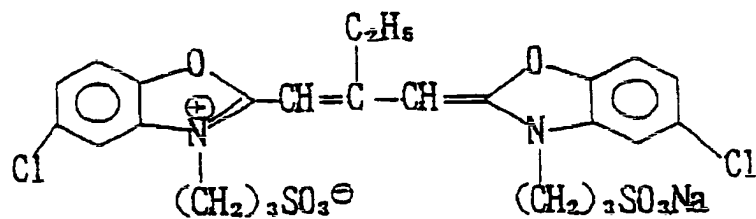
S-2



S-3



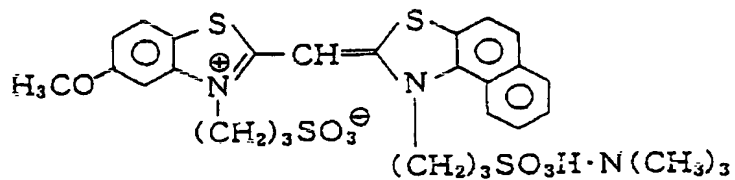
S-4



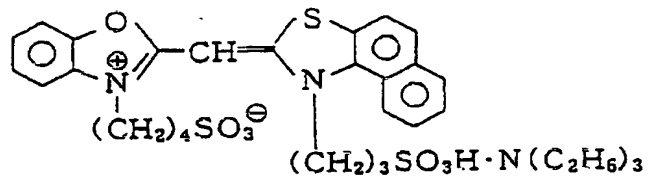
【0064】

【化11】

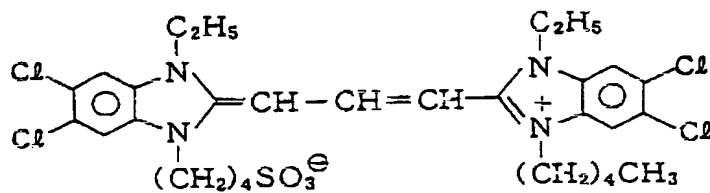
S-5



S-6



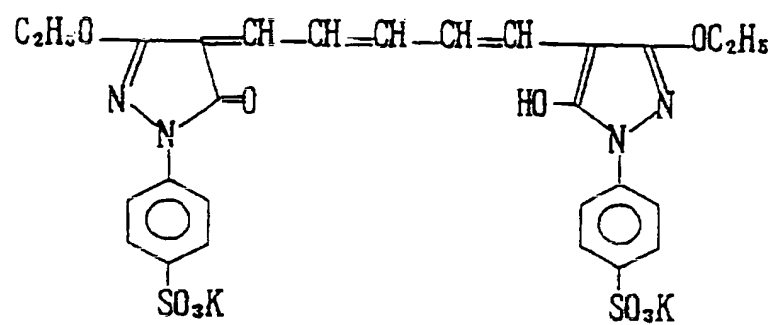
S-7



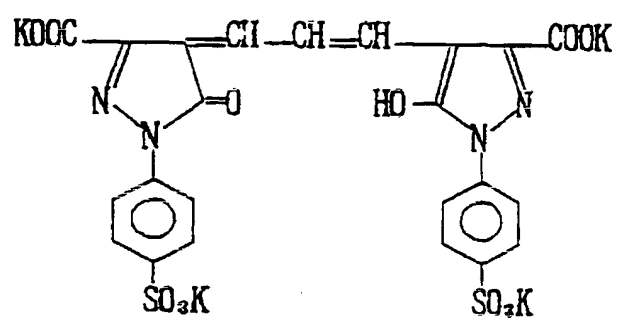
【0065】

【化12】

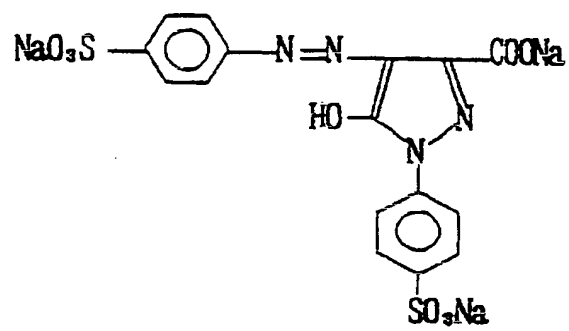
D-1



D-2



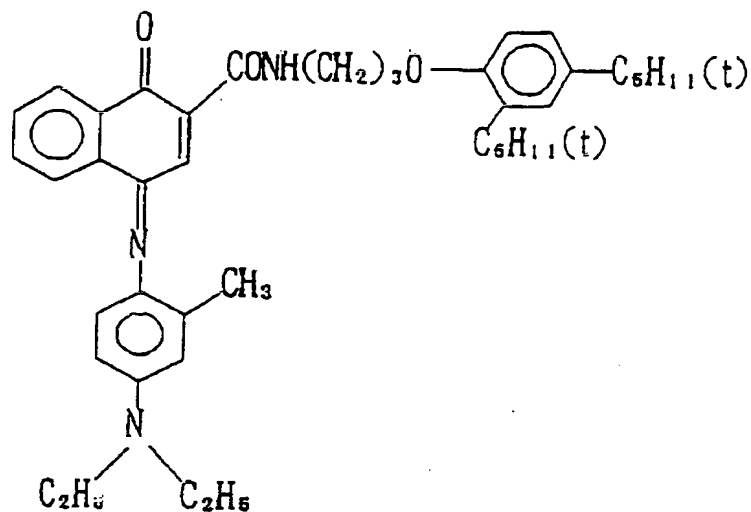
D-3



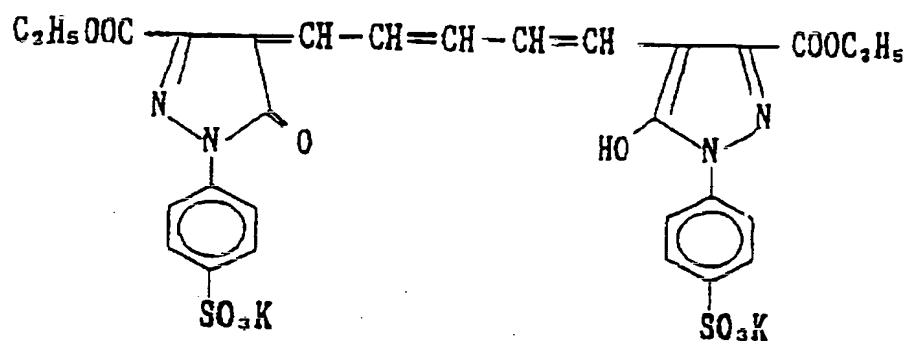
【0066】

【化13】

D-4



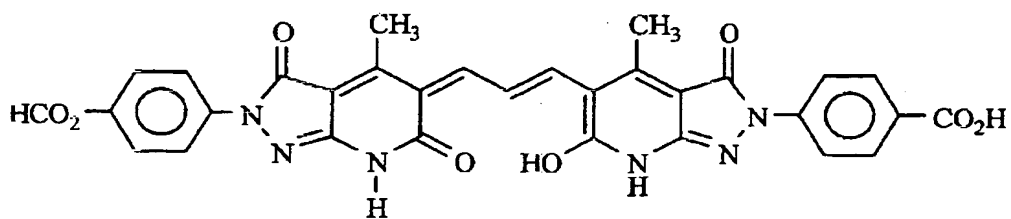
D-5



【0067】

【化14】

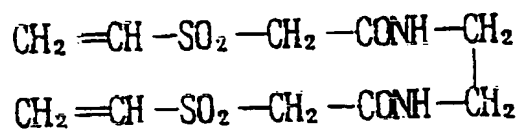
D-7



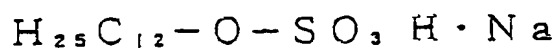
【0068】

【化15】

H-1



W-1

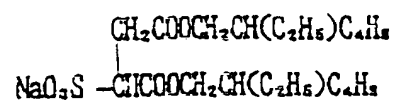
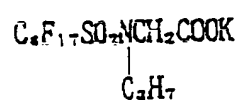


【0069】

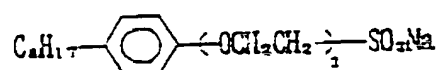
【化16】

W-2

W-3

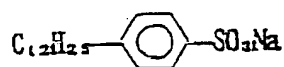
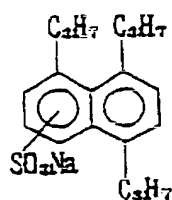


W-4



W-5

W-6

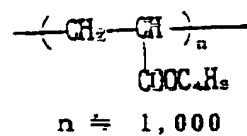
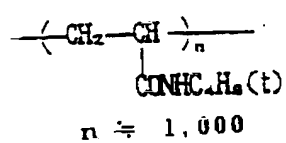


【0070】

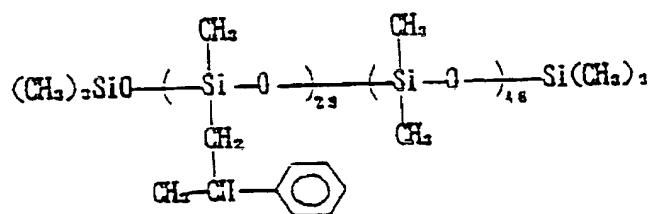
【化17】

P-1

P-4



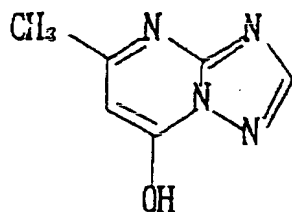
SO-1



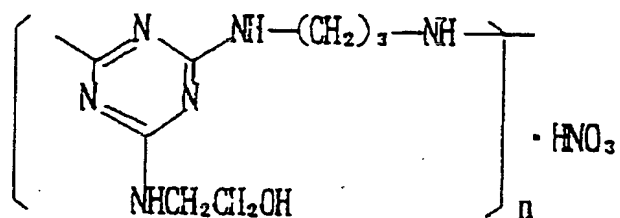
【0071】

【化18】

F-1

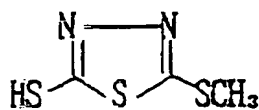


F-2

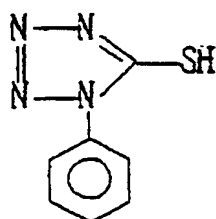


($n=3\sim 4$)

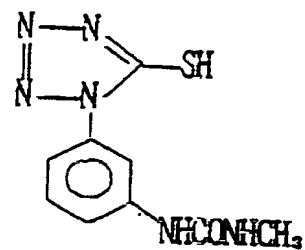
F-3



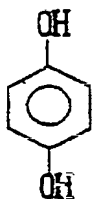
F-4



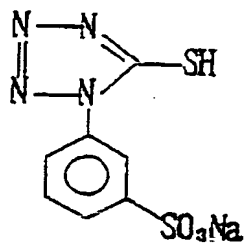
F-5



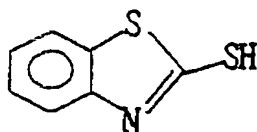
F-6



F-7



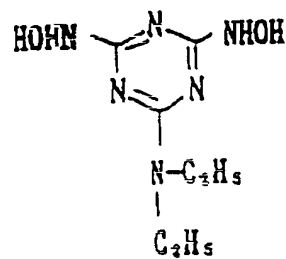
F-8



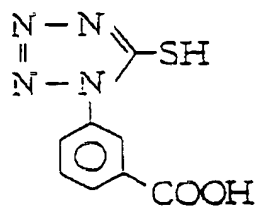
【0072】

【化19】

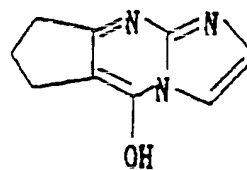
F-9



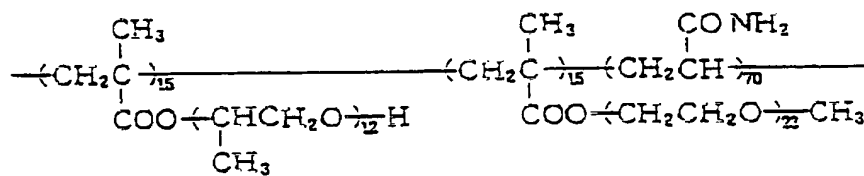
F-10



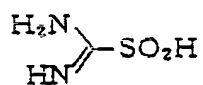
F-11



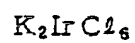
F-12



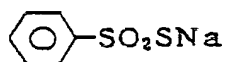
F-13



F-14



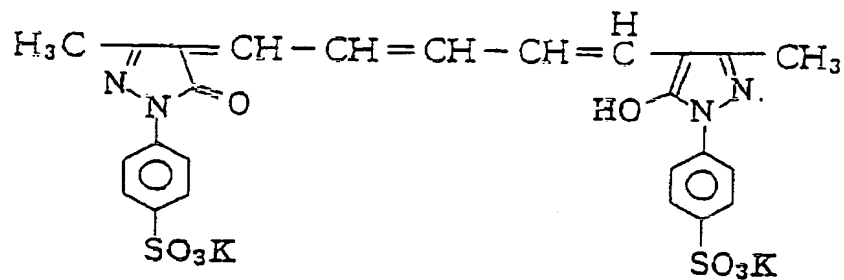
F-15



【0073】

【化20】

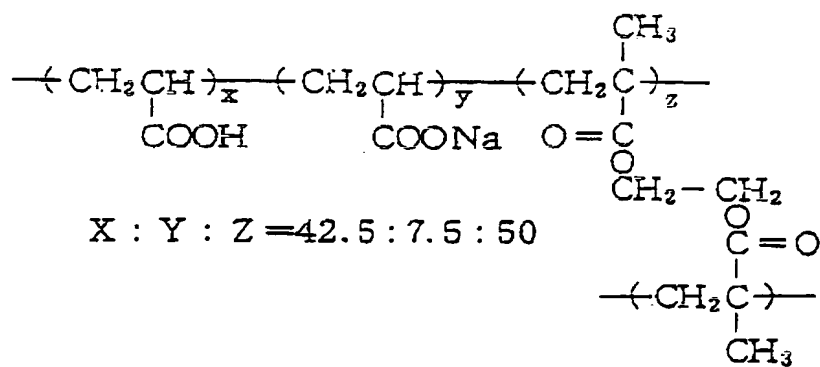
D'-7



P-2

ポリブテルアクリレート／アクリル酸の95：5共重合体

P-3



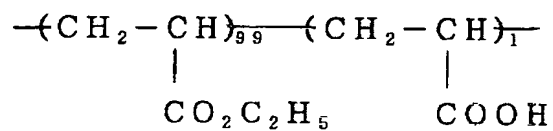
【0074】

【化21】

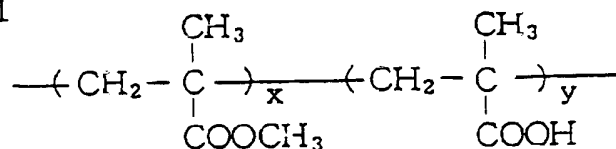
M-1

【0075】

【化22】

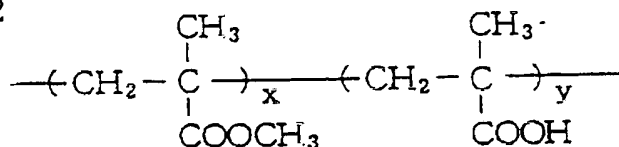


B-1



$$x/y=90/10$$

B-2



$$x/y=60/40$$

【0076】得られた試料401について、像露光した。露光後の試料は、下記の処理工程によりカラー反転処理を施した。処理は試料をハンガーに掛けて搬送する

方式で行った。

【0077】

(処理)

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
第一水洗	2分	38℃	4リットル	7500ミリリットル/m ²
反転	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
発色現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
前漂白	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
漂白	6分	38℃	2リットル	220ミリリットル/m ²
定着	4分	38℃	8リットル	1100ミリリットル/m ²
第二水洗	4分	38℃	8リットル	7500ミリリットル/m ²
最終リンス	1分	25℃	2リットル	1100ミリリットル/m ²

【0078】各処理液の組成は以下の通りであった。

[第一現像液]

[タンク液]

[補充液]

ニトリロー-N, N, N-トリメチレン

ホスホン酸・5ナトリウム塩

1.5g

1.5g

ジエチレントリアミン五酢酸・5ナト

リウム塩

2.0g

2.0g

亜硫酸ナトリウム

30g

30g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム

20g

20g

炭酸カリウム

15g

20g

重炭酸ナトリウム

12g

15g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキ

シメチル-3-ピラゾリドン

1.5g

2.0g

臭化カリウム

2.5g

1.4g

チオシアン酸カリウム

1.2g

1.2g

ヨウ化カリウム

2.0mg

-

ジエチレングリコール

13g

15g

水を加えて

1000ミリリットル

1000ミリリットル

pH

9.60

9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0079】

[反転液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリロー-N, N, N-トリメチレン		
ホスホン酸・5ナトリウム塩	3.0 g	タンク液に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
水酢酸	15ミリリットル	
水を加えて	1000ミリリットル	
pH	6.00	
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0080】

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリロー-N, N, N-トリメチレン		
ホスホン酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン		
・3/2硫酸・1水塩	11 g	11 g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	11.80
pHは酢酸又は水酸化カリウムで調整した。		

【0081】

[前漂白]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩		
・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム		
付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.30	6.10
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0082】

[漂白液]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩		
・2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・		
アンモニウム・2水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50
pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0083】

[定着液]	[タンク液]	[補充液]
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0084】

[安定液]	[タンク液]	[補充液]
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノニル		
フェニルエーテル(平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0085】本発明例は感度、階調、色彩度、鮮鋭度、増感処理時のカラーバランス、脱銀性、圧力増減感が好ましく欠陥やむらがなかった。

【0086】実施例5

(試料501の作成)

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー 100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて溶融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行ない、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料(公開技報:公技番号94-6023号記載のI-1, I-4, I-6, I-24, I-26, I-27, II-5)を適量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0087】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV照射処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソジウムα-スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012g/m²、ポリアミド-エピクロヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10cc/m²、バーコート-使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0088】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5Ω・cmの微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径 約0.08μm)を0.2g/m²、ゼラチン0.05g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.02g/m²、ポリ(重合度10)オキシエチレン-p-モノニルフェノール0.005g/m²及びレゾルシンと塗布した。

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆処理されたコバルト-γ-酸化鉄(比表面積43m²/g、長軸0.14μm、単軸0.03μm、飽和磁化89emu/g、Fe²⁺/Fe³⁺=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている)0.06g/m²をジアセチルセルロース1.2g/m²(酸化鉄の分散はオープンニードとサンドミルで実施した)、硬化剤としてC₂H₅C(CH₃)OCONH-C₆H₃(CH₃)NCO) 0.3g/m²を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2μmの磁気記録層を得た。マッド剤としてシリカ粒子(0.3μm)と3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ(0.15μm)をそれぞれ10mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層のD₅の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2emu/g、保磁力7.3×10⁴A/m、角形比は65%であった。

【0089】3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース(25mg/m²)、C₆H₁₃CH(OH)C₁₀H₂₀COOC₄H₉1(化合物a, 6mg/m²)/C₆₀H₁₀₁O(CH₂CH₂O)₁₆H(化合物b, 9mg/m²)混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で溶融し、常温のプロピレングリコールモノメチルエーテル(10倍量)に注加分散して作製

した後、アセトン中で分散物(平均粒径 $0.01\mu\text{m}$)にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子($0.3\mu\text{m}$)と研磨剤の3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%で被覆された酸化アルミ($0.15\mu\text{m}$))をそれぞれ $15\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行なった(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 ($5\text{mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100g 、スピード $6\text{cm}/\text{分}$)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

(感光層組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている：

ExC：シアンカプラー

ExM：マゼンタカプラー

ExY：イエローカプラー

ExS：増感色素

UV：紫外線吸収剤

HBS：高沸点有機溶剤

H'：ゼラチン硬化剤

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀

1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0091】

(試料501)

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.155
沃臭化銀乳剤P	銀	0.01
ゼラチン		0.87
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.004
HBS-2		0.002

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.066
ゼラチン		0.407
ExM-1		0.050
ExF-1		2.0×10^{-3}
HBS-1		0.074
固体分散物ExF-2		0.140

【0092】

第3層(中間層)

沃臭化銀乳剤O		0.020
ExC-2		0.022
ポリエチルアクリレートラテックス		0.085
ゼラチン		0.294

【0093】

第4層(低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤A	銀	0.323
ExS-1		5.5×10^{-4}
ExS-2		1.0×10^{-5}
ExS-3		2.4×10^{-4}
ExC-1 本発明分散物2-2として使用		0.109
ExC-3		0.044
ExC-4 本発明分散物2-2として使用		0.067
ExC-5		0.011

ExC-6	0.003
Cpd-2	0.025
Cpd-4	0.025
HS-1	0.17
ゼラチン	0.80

【0094】

第5層(中感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤B	銀	0.28
沃臭化銀乳剤C	銀	0.54
ExS-1		5.0×10^{-4}
ExS-2		1.0×10^{-5}
ExS-3		2.0×10^{-4}
ExC-1 本発明分散物2-2を使用		0.15
ExC-2		0.026
ExC-3		0.020
ExC-4 本発明分散物2-2を使用		0.09
ExC-5		0.016
ExC-6		0.007
Cpd-2		0.036
Cpd-4		0.028
HS-1		0.16
ゼラチン		1.18

【0095】

第6層(高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤D	銀	1.47
ExS-1		3.7×10^{-4}
ExS-2		1×10^{-5}
ExS-3		1.8×10^{-4}
ExC-1		0.18
ExC-3		0.07
ExC-6		0.029
ExC-7		0.010
ExY-5		0.008
Cpd-2		0.046
Cpd-4		0.077
HS-1		0.25
HS-2		0.12
ゼラチン		2.12

【0096】

第7層(中間層)

Cpd-1	0.089
本発明分散物3-2を使用 ExF-4として	0.030
HS-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.83
ゼラチン	0.84

【0097】

第8層(赤感層へ重層効果を与える層)

沃臭化銀乳剤E	銀	0.560
ExS-6		1.7×10^{-4}
ExS-10		4.6×10^{-4}

Cpd-4	0.030
ExM-2	0.096
ExM-3	0.028
ExY-1	0.031
HBS-1	0.085
HBS-3	0.003
ゼラチン	0.58

【0098】

第9層(低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤F	銀	0.39
沃臭化銀乳剤G	銀	0.28
沃臭化銀乳剤H	銀	0.35
ExS-4		2.4×10^{-5}
ExS-5		1.0×10^{-4}
ExS-6		3.9×10^{-4}
ExS-7		7.7×10^{-5}
ExS-8		3.3×10^{-4}
ExM-2		0.36
ExM-3		0.045
HBS-1		0.28
HBS-3		0.01
HBS-4		0.27
ゼラチン		1.39

第10層(中感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤I	銀	0.45
ExS-4		5.3×10^{-5}
ExS-7		1.5×10^{-4}
ExS-8		6.3×10^{-4}
ExC-6		0.009
ExM-2		0.031
ExM-3		0.029
ExY-1		0.006
ExM-4		0.028
HBS-1		0.064
HBS-3		2.1×10^{-3}
ゼラチン		0.44

【0099】

第11層(高感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤I	銀	0.19
沃臭化銀乳剤J	銀	0.80
ExS-4		4.1×10^{-5}
ExS-7		1.1×10^{-4}
ExS-8		4.9×10^{-4}
ExC-6		0.004
ExM-1		0.016
ExM-3		0.036
ExM-4		0.020
ExM-5		0.004
ExY-5		0.003
ExM-2		0.013

Cpd-3	0.004
Cpd-4	0.007
HBS-1	0.18
ポリエチルアクリレートラテックス	0.099
ゼラチン	1.11

【0100】

第12層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀	0.047
Cpd-1		0.16
本発明分散物3-1を使用 ExF-8として		0.15
HBS-1		0.082
ゼラチン		1.057

第13層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤K	銀	0.18
沃臭化銀乳剤L	銀	0.20
沃臭化銀乳剤M	銀	0.07
ExS-9		4.4×10^{-4}
ExS-10		4.0×10^{-4}
ExC-1		0.041
ExC-8		0.012
ExY-1		0.035
ExY-2 本発明分散物1-5を使用		0.71
ExY-3 本発明分散物2-1を使用		0.10
ExY-4		0.005
Cpd-2		0.10
Cpd-3		4.0×10^{-3}
HBS-1		0.24
ゼラチン		1.41

【0101】

第14層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤N	銀	0.75
ExS-9		3.6×10^{-4}
ExC-1		0.013
ExY-2 本発明分散物1-5を使用		0.31
ExY-3 本発明分散物2-1を使用		0.05
ExY-6		0.062
Cpd-2		0.075
Cpd-3		1.0×10^{-3}
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.91

【0102】

第15層 (第1保護層)

沃臭化銀乳剤O	銀	0.30
UV-1		0.21
UV-2		0.13
UV-3		0.20
UV-4		0.025
F'-18		0.009
HBS-1		0.12
HBS-4		5.0×10^{-2}

ゼラチン

2.3

【0103】

第16層(第2保護層)

H' - 1

0.40

B' - 1 (直径 1.7 μ m)5.0 $\times 10^{-2}$ B' - 2 (直径 1.7 μ m)

0.15

B' - 3

0.05

S' - 1

0.20

ゼラチン

0.75

【0104】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W' - 1ないしW' - 5、B' - 4ないしB' - 6、F' - 1ないしF' - 18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布用組成物にハロゲン化銀1モル当たり8.5 $\times 10^{-3}$ グラム、第11層に7.9 $\times 10^{-3}$ グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【0105】上記に略号で示した乳剤のAgI含量及び

粒子サイズ、表面ヨード含有率等を下記表4に示す。表面ヨード含有率はXPSにより下記の如く調べることができる。試料を1 $\times 10^{-4}$ torr 移管の真空中で-115℃まで冷却し、プローブX線としてMgK α をX線源電圧8kV、X線電流20mAで照射し、Ag3d5/2、Br3d、I3d5/2電子について測定し、測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比から表面のヨード含有率を求めた。

【0106】

【表4】

表4

乳剤名	平均ヨード含有率(mol%)	粒子間ヨード分布にかかる変動係数	平均粒径(球相当径; μ m)	球相当径の変動係数(X)	投影面径(内相当径; μ m)	直径/厚み比	表面ヨード含有率(MUX)	粒子形状
乳剤A	3.9	20	0.37	19	0.40	2.7	2.3	平板状粒子
B	5.1	17	0.52	21	0.57	5.2	3.5	"
C	7.0	18	0.86	22	1.27	5.9	5.2	"
D	4.2	17	1.00	18	1.53	6.5	2.8	"
E	7.2	22	0.87	22	1.27	5.7	5.3	"
F	2.6	18	0.28	19	0.28	1.3	1.7	"
G	4.0	17	0.43	19	0.58	3.3	2.3	"
H	5.3	18	0.52	17	0.79	6.5	4.7	"
I	5.5	16	0.73	15	1.03	5.5	3.1	"
J	7.2	19	0.93	18	1.45	5.5	5.4	"
K	1.7	18	0.40	16	0.52	6.0	2.1	"
L	8.7	22	0.64	18	0.85	6.3	5.8	"
M	7.0	20	0.51	19	0.82	5.0	4.9	"
N	6.5	22	1.07	24	1.52	7.3	3.2	"
O	1.0	-----	0.07	----	0.07	1.0	----	均一構造
P	0.9	-----	0.07	----	0.07	1.0	----	均一構造

【0107】表4において

(1) 乳剤L～Oは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤A～Oは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されてい

るような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水21.7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットルならびに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5gとを700ミリリットルのポットミルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm)500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散

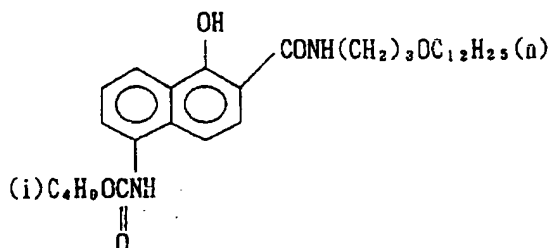
した。この分散には中央工機製のB O型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.

44 μ mであった。上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

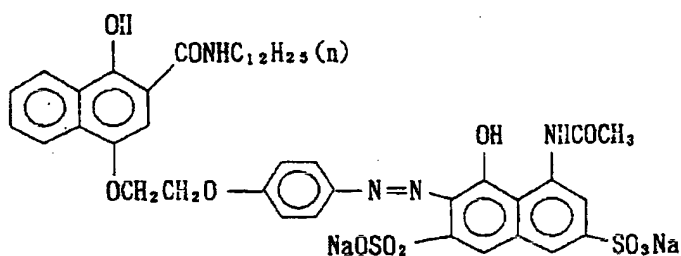
【0108】

【化23】

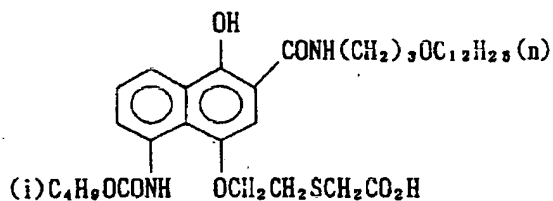
E x C - 1



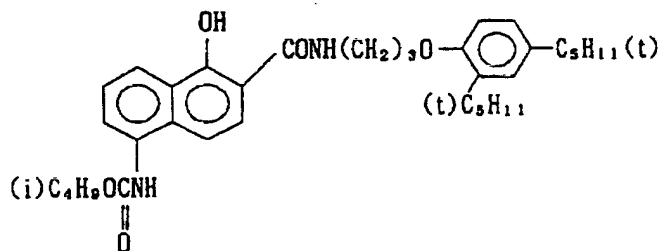
E x C - 2



E x C - 3



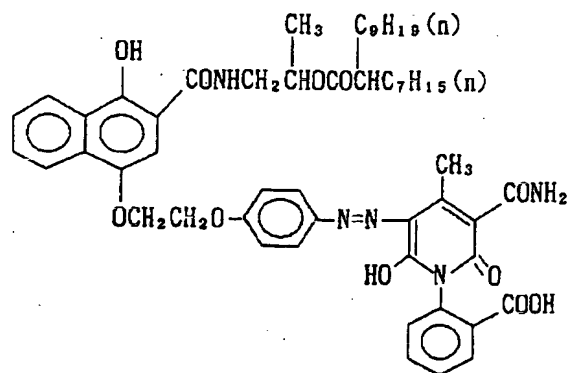
E x C - 4



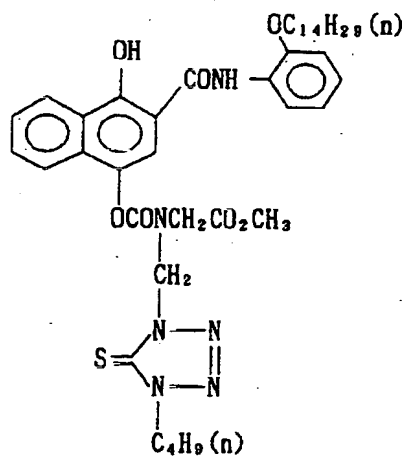
【0109】

【化24】

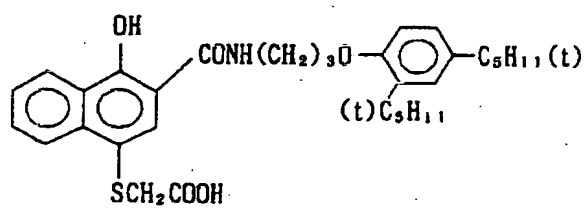
Ex C - 5



Ex C - 6



Ex C - 7



【0110】

【化25】

— 8

(t)C₅H₁₁ —
(t)C₅H₁₁

1 — 1

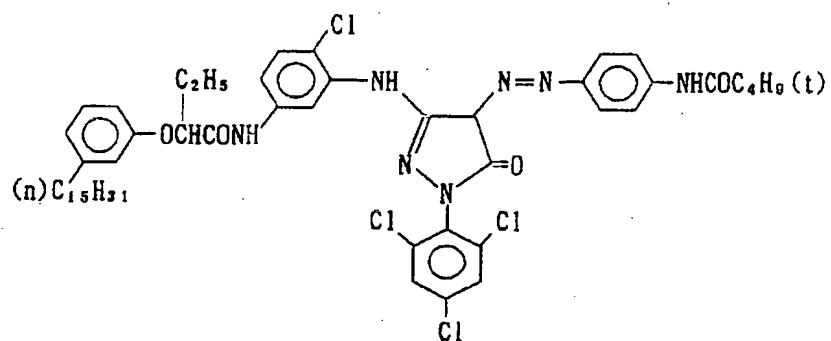
CCCCCc1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)C(=O)N3C(=O)N(C4=CC(=CC=C4)N=N5C(=CC=C5)OC)C6=CC(=CC=C6)C(Cl)=CC(Cl)=C6
$$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3 \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}} \right]_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_{m'}$$

$n = 50$
 $m = 25$
 $m' = 25$
 $\text{mol wt} \approx 20,000$

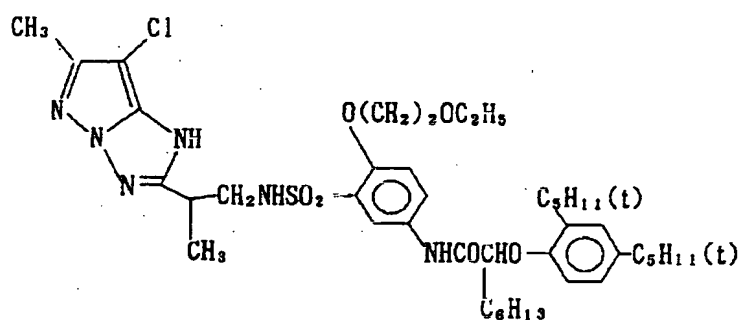
n = 50
m = 25
m' = 25
mol. wt. 約20,000

【化26】

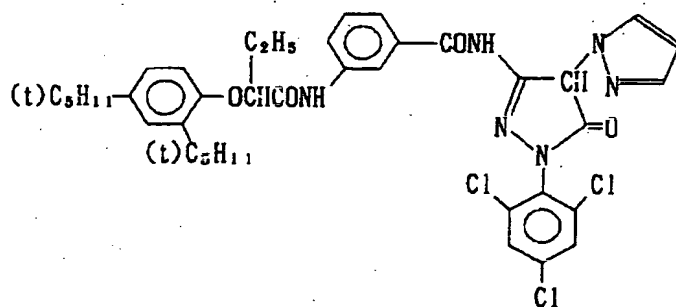
ExM-3



ExM-4



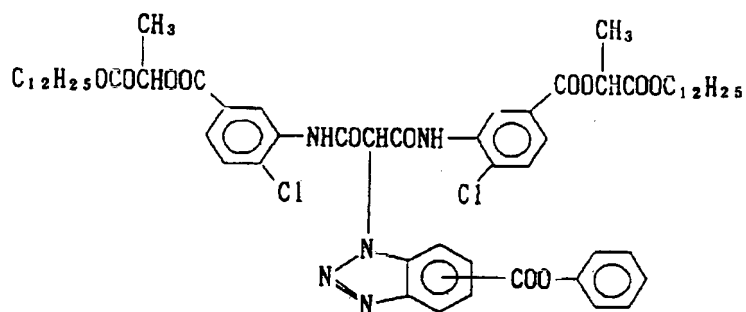
ExM-5



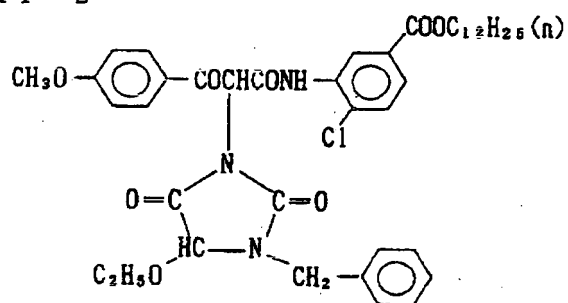
【0112】

【化27】

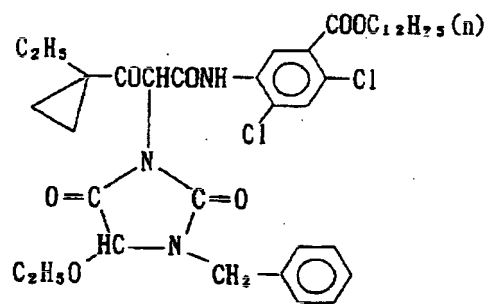
Ex Y-1



E x Y - 2



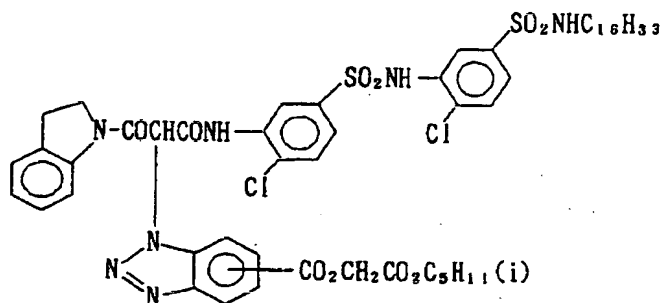
E x Y - 3



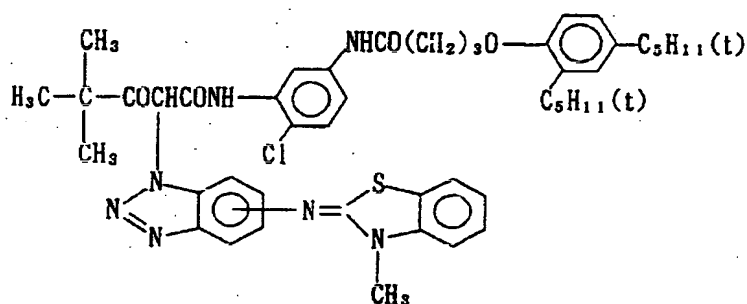
【 0 1 1 3 】

【化28】

Ex Y - 4



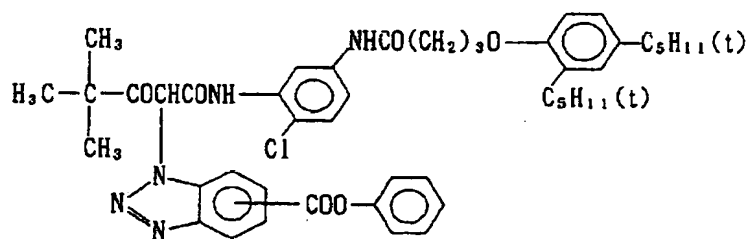
Ex Y - 5



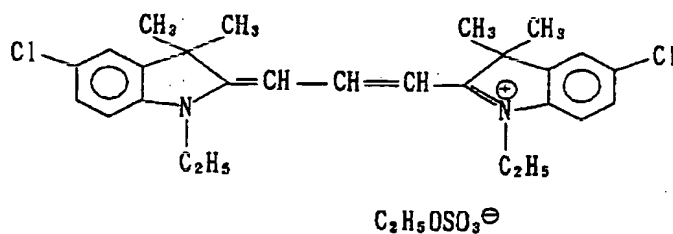
【0114】

【化29】

Ex Y - 6



Ex F - 1



Ex F - 2 (前記のD - 7に同じ)

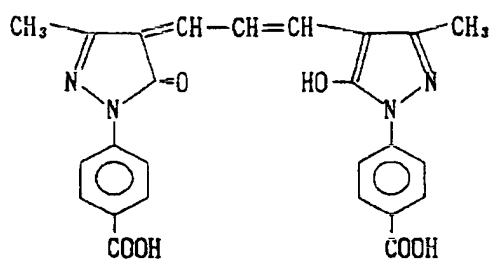
【0115】

【化30】

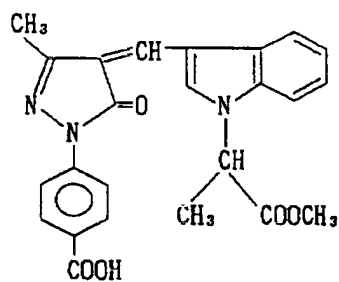
Ex F - 4

【0116】

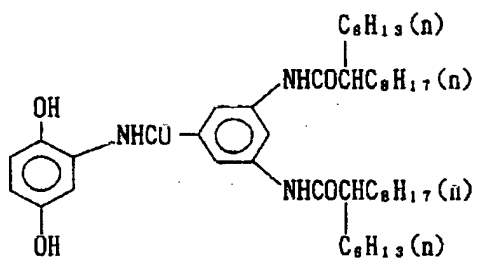
【化31】



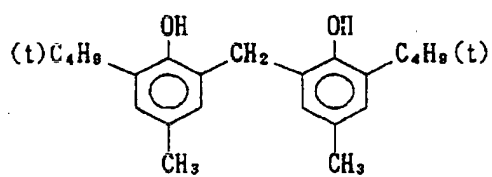
Ex F - 8



Cpd - 1



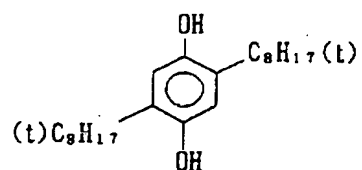
Cpd - 2



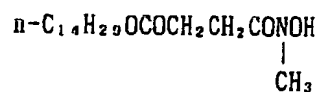
【0117】

【化32】

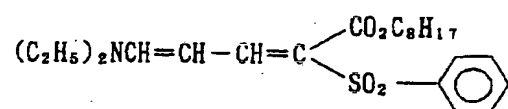
Cpd-3



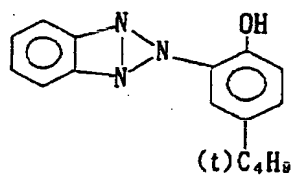
Cpd-4



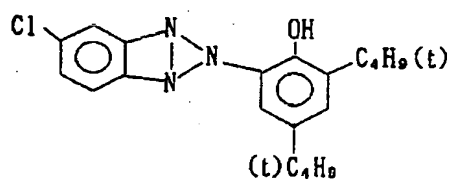
UV-1



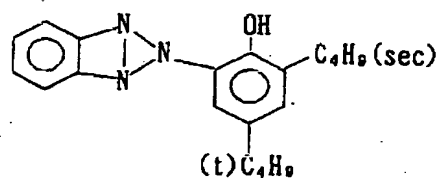
UV-2



UV-4



UV-3

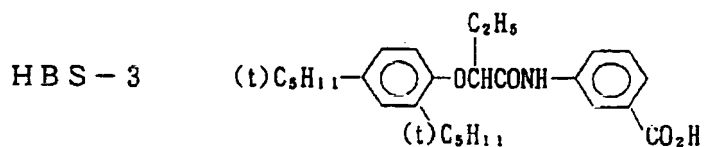


【0118】

【化33】

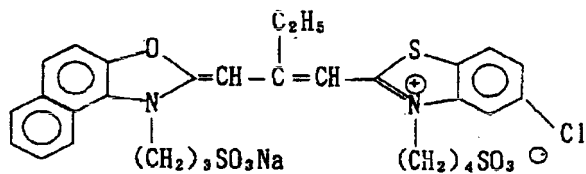
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

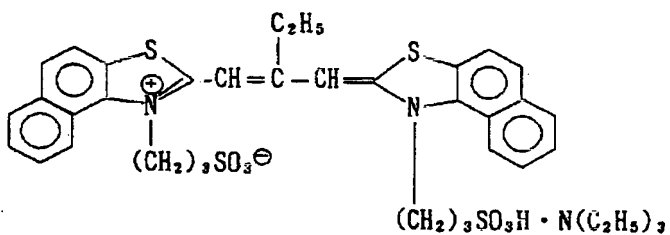


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

ExS-1



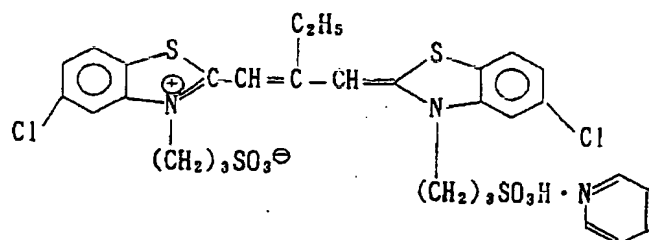
ExS-2



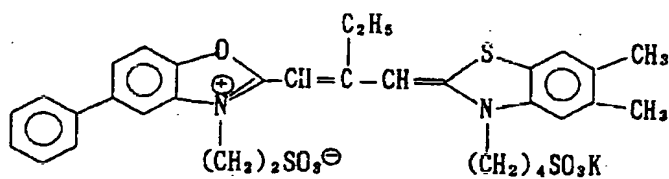
【0119】

【化34】

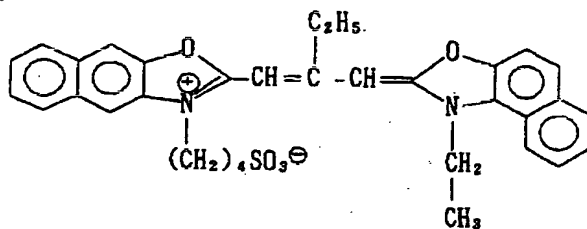
Ex S - 3



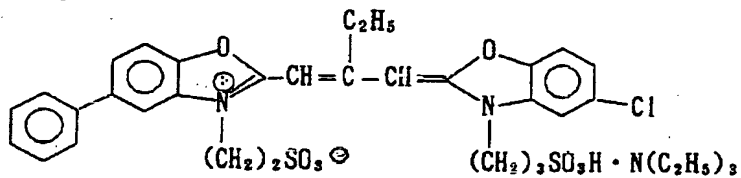
Ex S - 4



Ex S - 5



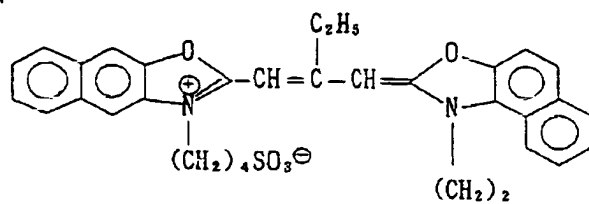
Ex S - 6



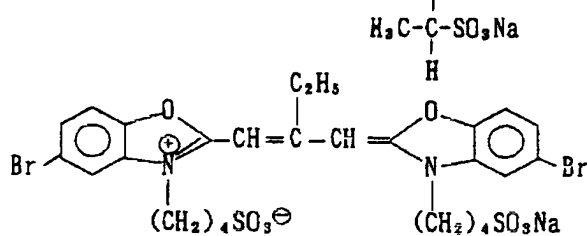
【0120】

【化35】

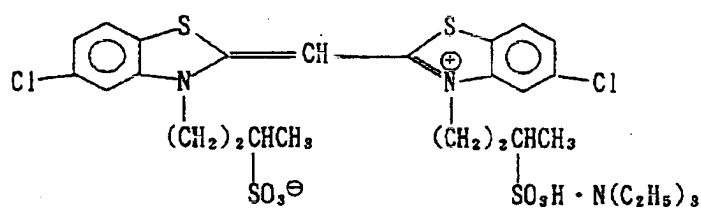
E x S - 7



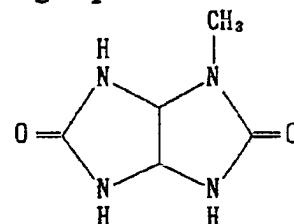
E x S - 8



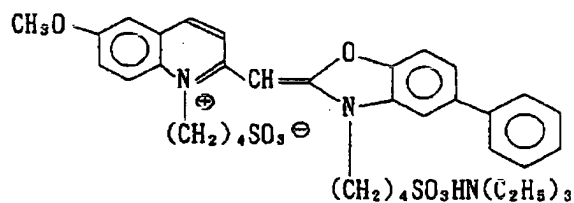
E x S - 9



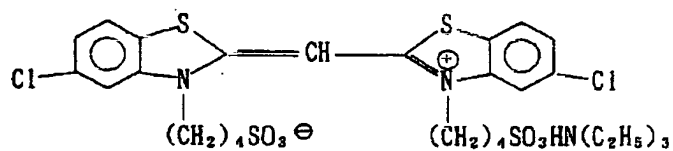
S'-1



E x S - 10



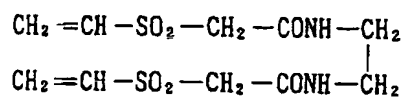
E x S - 11



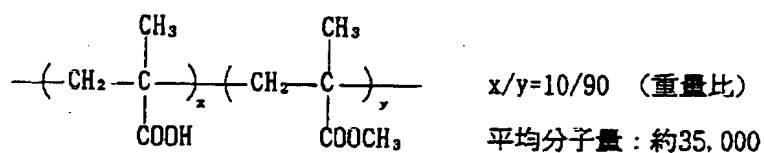
【0121】

【化36】

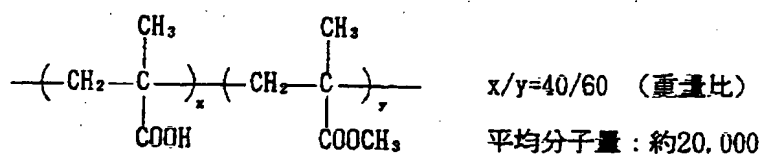
H'-1



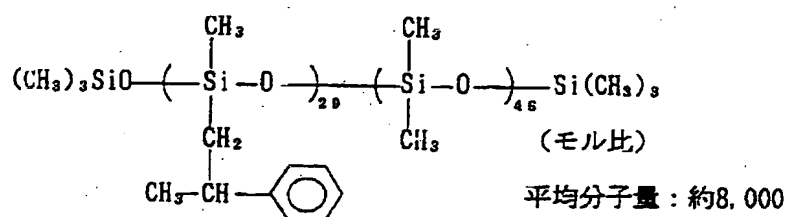
B'-1



B'-2



B'-3



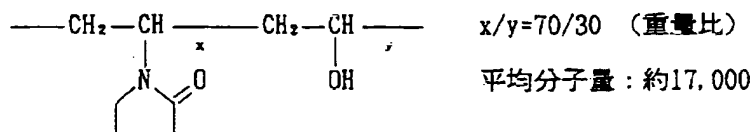
B'-4



【0122】

【化37】

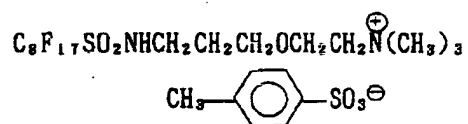
B'-5



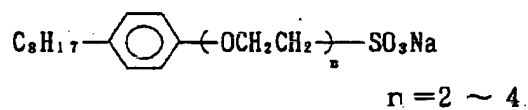
B'-6



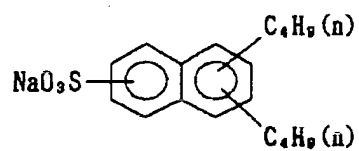
W'-1



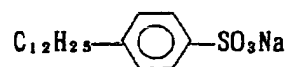
W'-2



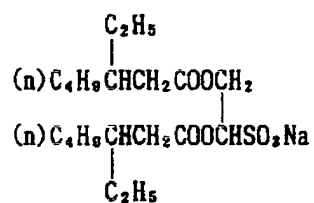
W'-3



W'-4



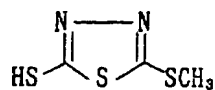
W'-5



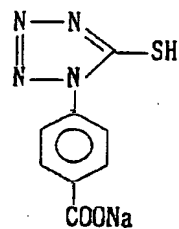
【0123】

【化38】

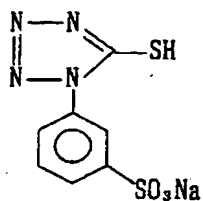
F'-1



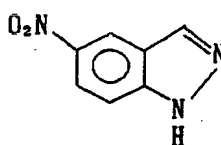
F'-2



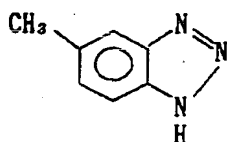
F'-3



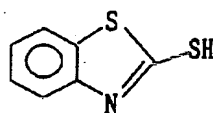
F'-4



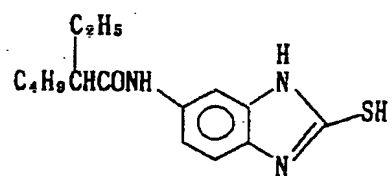
F'-5



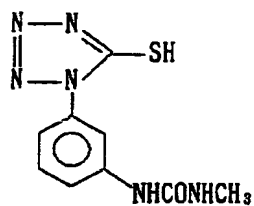
F'-6



F'-7



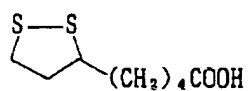
F'-8



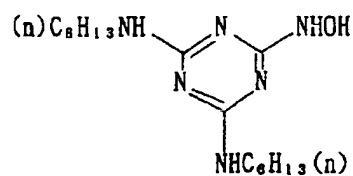
【0124】

【化39】

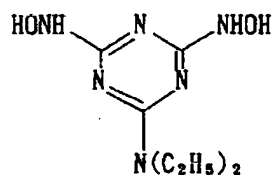
F'-9



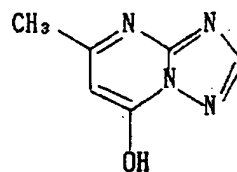
F'-10



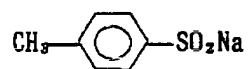
F'-11



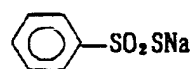
F'-12



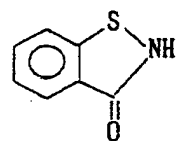
F'-13



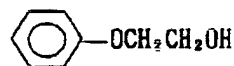
F'-14



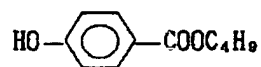
F'-15



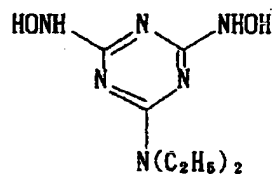
F'-16



F'-17



F'-18



【0125】次に、各試料の現像処理方法を示す。

(処理方法)

工程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂白	3分00秒	38℃
水洗	30秒	24℃
定着	3分00秒	38℃
水洗(1)	30秒	24℃
水洗(2)	30秒	24℃
安定	30秒	38℃
乾燥	4分20秒	50℃

【0126】次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	(単位 g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.5
(漂白定着液)	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール	0.03
臭化アンモニウム	140.0
硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水 (27%)	6.5 ミリリットル
水を加えて	1.0 リットル
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.0

【0127】

(定着液)	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.5
亜硫酸アンモニウム	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/リットル)	295.0 ミリリットル
酢酸 (90%)	3.3
水を加えて	1.0 リットル
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	6.7

【0128】

(安定液)	
p-ノニルフェノキシポリグリシドール (グリシドール平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸	0.05
1,2,4-トリアゾール	1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
ヒドロキシ酢酸	0.02
ヒドロキシエチルセルロース (ダイセル化学 HEC SP-2000)	0.1
1,2-ベンツイソチアゾリン-3-オン	0.05
水を加えて	1.0 リットル
pH	8.5

試料501は感度、粒状性、鮮鋭度、彩度、色再現性が好ましかった。

【0129】実施例6

特開平9-222694号に記載の実施例1における染料Cの分散物に代えて、本発明分散物3-3を用いたところ、好ましいクロスオーバーカット性が得られた。

【0130】実施例7

(比較分散物7-1、本発明分散物7-1~7-5の作成)ゼラチン715g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5g、水855gを40℃で溶解し、水性媒体7-1を作成した。カプラー1 110g、酢酸エチル115mLを混合し、60℃で溶解し、組成物7-1と

した。水性媒体7-1と組成物7-1を混合し、ディゾルバーで攪拌し、粗分散液7-1を得た。

【0131】比較分散物7-1

上記粗分散液7-1をディゾルバーで微粒子化し、減圧中で酢酸エチルを除去した。

本発明分散物7-1

図2の分散セルの出口17に図1の分散セルの入り口6を連続させた分散セルの構成で、入り口16より40℃に加温した水性媒体7-1を、入り口19よりホッパーを通してカプラー1の粉体をそれぞれ導入し、1回通

し、冷却した。300MPa(3000bar)で1回通した。

本発明分散物7-2～7-5

水性媒体7-1のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを表5に示す量の分散剤に代えて、水性媒体7-2～7-5を作成した。本発明分散物7-1の水性媒体7-1に代えて水性媒体7-2～7-5を用いて同様に処理し、それぞれ本発明分散物7-2～7-5を作成した。

【0132】

【表5】

表5		
	界面活性剤	
水性媒体7-2	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2g
水性媒体7-3	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1g
水性媒体7-4	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4g
水性媒体7-5	AEROSOL OF	0.4g

【0133】作成直後の粒子サイズと40℃24時間保存後の粒子サイズを測定した。結果を表6に示した。本発明の分散物は微細で、分散安定性も高い。

【0134】

【表6】

	平均粒子サイズ(μm)	
	作成直後	40℃1日保存後
比較分散物7-1	0.22	0.33
本発明分散物7-1	0.08	0.14
本発明分散物7-2	0.09	0.13
本発明分散物7-3	0.12	0.13
本発明分散物7-4	0.14	0.17
本発明分散物7-5	0.05	0.09

【0135】実施例8

実施例7で作成した比較分散物7-1および本発明分散物7-4を、実施例5の試料501の第13層のE x Y

ー2に用いた。層を構成する他の塗布成分と、本発明分散物7-4をSilver type SMX混合機を用いて表7に示したごとく作成後20秒、1分、5分、15分で混合し、塗布用組成物を作成した。作成後20秒のものは、インラインで作成した。これを滞留時間10分、20分、40分、1時間で塗布し、試料801～809を作成し、実施例5に記載の露光、現像処理を行った。結果を表7に示す。本発明の分散物を用いたサンプルを用いて速やかに塗布用組成物を作成し、20分以内に塗布すると、少ない化合物で同じ感度、階調で粒状、先鋭度、色再現の好ましいハロゲン化銀感光材が得られた。

【0136】

【表7】

	分散物	経過時間		試料801同等の感度、階調を得るに必要なカプラー±
		塗布用組成物作成まで	塗布まで	
試料801	比較分散物7-1	30分	1時間	1とする
試料802	比較分散物7-1	30分	20分	1
試料803	本発明分散物7-4	20秒	20分	0.80
試料804	本発明分散物7-4	1分	20分	0.81
試料805	本発明分散物7-4	5分	20分	0.85
試料806	本発明分散物7-4	15分	20分	0.90
試料807	本発明分散物7-4	20秒	10分	0.75
試料808	本発明分散物7-4	20秒	40分	0.90
試料809	本発明分散物7-4	20秒	1時間	0.93

【0137】

【発明の効果】本発明の請求項1～14の水性分散物の製造方法によれば平均粒子サイズの著しく小さい水不溶性写真有用化合物の水性分散物を、低沸点溶媒や界面活性剤の使用量を低減あるいは零にして、かつ、エネルギー効率よく調製できる。また水不溶性写真有用化合物の粉末を安定な水性分散液とすることができる。次に、請求項15及び16の水性分散物及び請求項18の感光材料用の塗布用組成物は、水不溶性写真有用化合物の平均粒子サイズが小さく、かつ、保存安定性が高い。したがってこの水性分散物を用いた請求項19～21の感光材

料は、カプラーの活性向上や、分散染料のカバーリングパワーアップにより、染料使用量の減少、白地部の白色度の向上などを図ることができる。また特に請求項20、21の感光材料は、より高いカプラーの活性が得られる。また、請求項17の方法によれば、比較的簡単な工程で、請求項1～14の製造方法に用いられ、水性分散物として分散させ易い水不溶性写真有用化合物の溶剤物が調製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】分散前の液を高圧ポンプで増圧し、入り口から入り、ノズルからジェット流としてアブゾープションセ

ルに突入せしめ、ジェット流は反転させる分散機の分散セルの模式図である。

【図2】分散前の液を高圧ポンプで増圧し、入り口から入り、ノズルからジェット流として組成物、粉体ないし他の液と混合されながらアブゾープションセルに突入せしめる分散機の分散セルの模式図である。

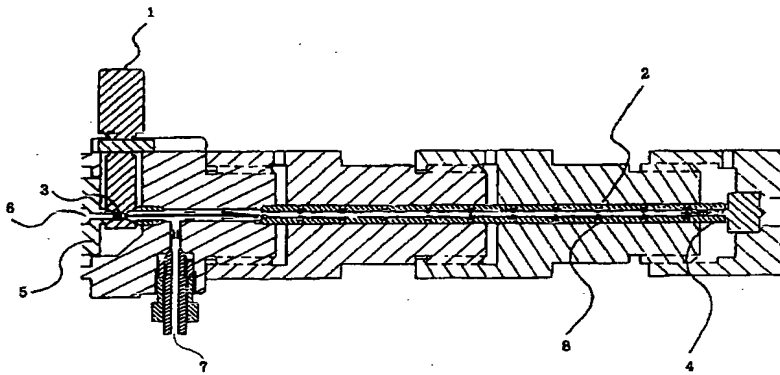
【図3】図1または図2の8又は18の拡大図である。

【符号の説明】

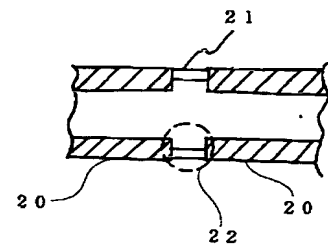
- 1、11 先端にオリフィスを有するノズル
2、12 アブゾープションセル
3、13 オリフィス

- 4 液反転用プラグ
5、15 カップリング
6、16 分散前の液の入り口
7、17 分散後の液の出口
8、18 PEEK製シール
14 プラグ
19 組成物、粉体ないし他の液の入り口
20 アブゾープションセル
21 PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）製シール
22 凹部

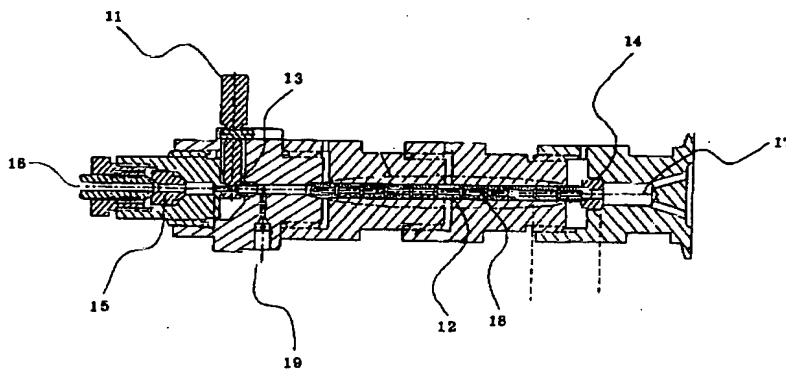
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 3 C 1/06

識別記号

5 0 2

F I

G 0 3 C 1/06

5 0 2

(参考)

F ターム(参考) 2H016 BD00 BD03 BE00 BJ00 BJ01
2H023 CD00 CE00 CE01 FD01
4D067 CA01 CA05 GA20
4G035 AB44 AC19
4G065 AA01 AB11Y AB19X AB22Y
AB25Y BB01 CA11 DA09
FA01 FA02